



**You have downloaded a document from  
RE-BUŚ  
repository of the University of Silesia in Katowice**

**Title:** Wskaźnikowe składniki mineralne w tkance płucnej osób narażonych na pyłowe zanieczyszczenia powietrza w konurbacji katowickiej

**Author:** Mariola Jabłońska

**Citation style:** Jabłońska Mariola. (2013). Wskaźnikowe składniki mineralne w tkance płucnej osób narażonych na pyłowe zanieczyszczenia powietrza w konurbacji katowickiej. Katowice : Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego



Uznanie autorstwa - Użycie niekomercyjne - Bez utworów zależnych Polska - Licencja ta zezwala na rozpowszechnianie, przedstawianie i wykonywanie utworu jedynie w celach niekomercyjnych oraz pod warunkiem zachowania go w oryginalnej postaci (nie tworzenia utworów zależnych).



UNIwersYTET ŚLĄSKI  
W KATOWICACH



Biblioteka  
Uniwersytetu Śląskiego



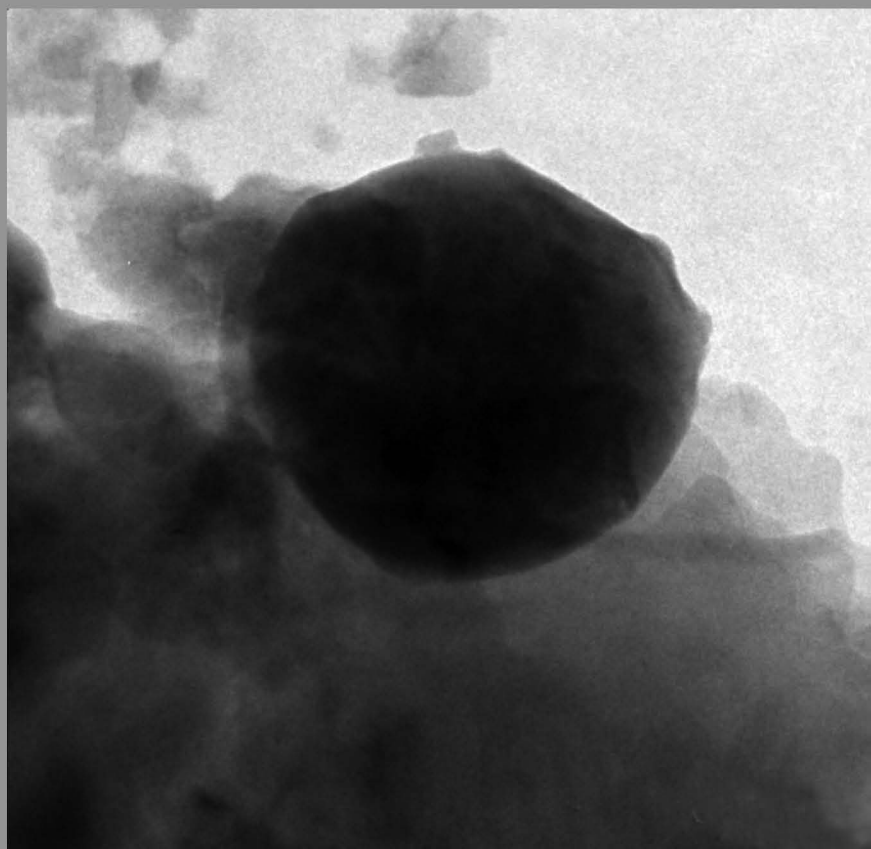
Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego

Mariola Jabłońska

# Wskaźnikowe składniki mineralne w tkance płucnej osób narażonych na pyłowe zanieczyszczenia powietrza w konurbacji katowickiej

Wydawnictwo  
Uniwersytetu Śląskiego

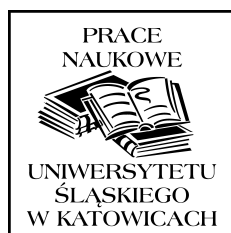
Katowice 2013





**Wskaźnikowe składniki mineralne  
w tkance płucnej osób narażonych  
na pyłowe zanieczyszczenia powietrza  
w konurbacji katowickiej**





NR 3046

Mariola Jabłońska

# **Wskaźnikowe składniki mineralne w tkance płucnej osób narażonych na pyłowe zanieczyszczenia powietrza w konurbacji katowickiej**



Redaktor serii: Nauki o Ziemi  
Andrzej T. Jankowski

Recenzenci  
Maciej Pawlikowski  
Michał Sachanbiński

Publikacja będzie dostępna — po wyczerpaniu nakładu — w wersji internetowej:

Śląska Biblioteka Cyfrowa  
**[www.sbc.org.pl](http://www.sbc.org.pl)**

Redaktor: Barbara Todos-Burny  
Projektant okładki: Małgorzata Pleśniar  
Redaktor techniczny: Barbara Arenhövel  
Korektor: Lidia Szumigala  
Łamanie: Edward Wilk

Copyright © 2013 by  
Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego  
Wszelkie prawa zastrzeżone

**ISSN 0208-6336**  
**ISBN 978-83-226-2189-9**

Wydawca  
**Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego**  
**ul. Bankowa 12B, 40-007 Katowice**  
[www.wydawnictwo.us.edu.pl](http://www.wydawnictwo.us.edu.pl)  
e-mail: [wydawus@us.edu.pl](mailto:wydawus@us.edu.pl)

---

Wydanie I. Ark. druk. 10,0. Ark. wyd. 12,0.  
Papier offset. kl. III, 90 g      Cena 24 zł (+ VAT)

---

Druk i oprawa: PPHU TOTEM s.c.  
M. Rejnowski, J. Zamiara  
ul. Jacewska 89, 88-100 Inowrocław

# Spis treści

<b>Wykaz ważniejszych oznaczeń</b> . . . . .	7
<b>1. Wstęp</b> . . . . .	9
<b>2. Zanieczyszczenia pyłowe atmosfery</b> . . . . .	13
2.1. Źródła pyłowych (naturalnych i antropogenicznych) zanieczyszczeń atmosfery .	13
2.2. Przegląd badań zanieczyszczeń pyłowych powietrza w konurbacji katowickiej .	15
2.3. Badania mineralogiczne pyłów w płucach ludzi . . . . .	16
<b>3. Zarys budowy dróg oddechowych człowieka</b> . . . . .	19
<b>4. Ogólna charakterystyka obszaru badań</b> . . . . .	21
<b>5. Charakterystyka próbek oraz zastosowane metody badań.</b> . . . . .	25
5.1. Charakterystyka próbek . . . . .	25
5.2. Metody badań . . . . .	27
5.2.1. Badania mikroskopowe . . . . .	27
5.2.2. Analizy chemiczne i oznaczenie substancji mineralnej . . . . .	28
5.2.3. Metody identyfikacji faz mineralnych z zastosowaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) . . . . .	29
5.2.4. Analiza ziarnowa i obliczenia statystyczne . . . . .	33
<b>6. Wyniki badań</b> . . . . .	35
6.1. Ilość substancji mineralnej w tkance płucnej . . . . .	35
6.2. Badania mineralogiczne . . . . .	40
6.2.1. Składniki główne . . . . .	43
6.2.1.1. Węglany . . . . .	43
6.2.1.2. Krzemiany i glinokrzemiany . . . . .	50
6.2.2. Składniki podrzędne występujące w tkankach płucnych . . . . .	56
6.2.2.1. Krzemionka . . . . .	56
6.2.2.2. Tlenki i wodorotlenki żelaza . . . . .	60
6.2.2.3. Chlorek sodu i chlorek potasu (halit i sylwin) . . . . .	68

6.2.3. Składniki akcesoryczne występujące w tkankach płucnych . . . . .	72
6.2.3.1. Żelazo metaliczne i stopy metali . . . . .	72
6.2.3.2. Siarczki (ołowiu, cynku i żelaza) . . . . .	76
6.2.3.3. Inne tlenki proste (niezawierające żelaza) oraz pozostałe tlenki złożone . . . . .	79
6.2.3.4. Siarczany . . . . .	85
6.2.3.5. Fosforany . . . . .	89
6.2.3.6. Częstki o nieokreślonych strukturach . . . . .	93
<b>7. Wyniki analiz chemicznych . . . . .</b>	<b>97</b>
7.1. Pierwiastki główne występujące w tkance płucnej człowieka . . . . .	97
7.2. Pierwiastki podrzędne występujące w tkance płucnej . . . . .	99
7.3. Pierwiastki śladowe występujące w tkance płucnej . . . . .	100
7.4. Zawartość krzemionki oznaczonej chemicznie w tkance płucnej . . . . .	103
<b>8. Dyskusja wyników . . . . .</b>	<b>105</b>
8.1. Ilość substancji mineralnej w tkance płucnej . . . . .	105
8.2. Składniki mineralne w tkance płucnej . . . . .	107
8.3. Porównanie wskaźnikowych składników mineralnych w tkance płucnej ze skła- dem mineralnym pyłów atmosferycznych w konurbacji katowickiej . . . . .	110
8.4. Rozmiary cząstek, rozpuszczalność składników mineralnych i ich wpływ na zdrowie . . . . .	115
8.5. Wyniki analiz składu chemicznego pierwiastków występujących w tkance płucnej . . . . .	122
<b>9. Wnioski . . . . .</b>	<b>139</b>
<b>Literatura . . . . .</b>	<b>143</b>
Summary . . . . .	157
Резюме . . . . .	159

## Wykaz ważniejszych oznaczeń

$x_{\min.}$	— wartość minimalna
$x_{\max}$	— wartość maksymalna
$\bar{x}$	— wartość średnia
$S$	— odchylenie standardowe
$V$	— współczynnik zmienności [%]
$n$	— liczba elementów w wybranej populacji
$N$	— liczba elementów w całej populacji próbnej
$m_e$	— mediana
Nr	— numer próbki
Pł	— płeć
K	— kobieta
M	— mężczyzna
SM	— substancja mineralna [%wag.]
PM ( <i>Particulate Matter</i> ) 10	— pyły o średnicach aerodynamicznych mniejszych niż 10 $\mu\text{m}$
PM ( <i>Particulate Matter</i> ) 2,5	— pyły o średnicach aerodynamicznych mniejszych niż 2,5 $\mu\text{m}$
SEM	— skaningowy mikroskop elektronowy
TEM	— transmisyjny mikroskop elektronowy
BSE ( <i>back scattered electrons</i> )	— elektrony wstecznie rozproszone
SAED ( <i>Selected Area Electron Diffraction</i> )	— tzw. selektywna dyfrakcja elektronów
MSP	— masa suchej próbki [g]
MP	— masa popiołu [g]
WŚ i WIOŚ	— Wojewoda Śląski i Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska



## 1. Wstęp

Przez układ oddechowy dorosłego człowieka codziennie przepływa od  $12 \text{ m}^3$  do  $20 \text{ m}^3$  powietrza (BRANDYS, 1999; YUSZKIN, 2004). Nawet najczystsze powietrze zawiera nie mniej niż 1 mln cząstek w  $1 \text{ m}^3$  powietrza. Na przykład na Antarktydzie w  $1 \text{ dm}^3$  powietrza zawieszonych jest  $1\text{—}6 \cdot 10^5$  cząstek (YUSZKIN, 2004). Szacuje się, że w atmosferze ziemskiej znajduje się około 200 mln Mg zawieszonej substancji mineralnej (YUSZKIN, 2004). Największe znaczenie dla ludzi ma dolna warstwa troposfery, w skład której oprócz gazów wchodzi pyły i aerozole wpływające negatywnie na jakość powietrza (POSFAI, MOLNAR, 2000; HAN i in., 2003).

Skład aerozoli i pyłów atmosferycznych jest bardzo złożony. Można w nim znaleźć zarówno większość powszechnie występujących, ale też i rzadko spotykanych minerałów (YUSZKIN, 2004). Zasadniczy wpływ na zanieczyszczenie atmosfery mają aerozole morskie (Van GLASOW, 2006) oraz pyły pochodzące z wietrzenia i erozji skał (KLEIN, 1993).

Na jakość atmosfery wpływają też erupcje wulkanów, powodujące w krótkim czasie emisję ogromnych ilości zanieczyszczeń. Przykładem może tu być wybuch wulkanu Pinatubo w 1991 r., który w ciągu zaledwie dwóch pierwszych dni erupcji dostarczył do atmosfery niemal 20 mln Mg pyłów (GUO i in., 2004). Swoją rolę w zanieczyszczeniu atmosfery mają też pyły pochodzące z pożarów lasów i stepów (GIERE, QUEROL, 2010).

Oprócz źródeł naturalnych, zanieczyszczenie atmosfery spowodowane jest również działalnością ludzi. Chociaż udział emisji antropogenicznej w globalnym zanieczyszczeniu atmosfery wynosi zaledwie  $300 \cdot 10^6$  Mg rocznie, w porównaniu z  $2\,000 \cdot 10^6$  Mg rocznie emitowanymi ze źródeł naturalnych (KLEIN, 1993), a udział antropogenicznych cząstek frakcji zawieszonej o średnicy aerodynamicznej poniżej  $10 \mu\text{m}$  stanowi tylko 2—3 %obj. globalnej emisji pyłowych zanieczyszczeń atmosfery, to jednak w rejonach silnie uprzemysłowionych udział pyłów antropogenicznych może być dominujący (JABŁOŃSKA, 2003; JABŁOŃSKA i in., 2001; JABŁOŃSKA i in., 2003). Skład cząstek o średnicy aerodynamicznej poniżej  $10 \mu\text{m}$  (PM10) w rejonach miejsko-przemysłowych głównie zależy od lokalizacji źródeł emisji pyłów oraz od warunków meteorologicznych (GROBETY i in., 2010).



Człowiek oddycha więc mieszaniną powietrzno-mineralną zawierającą aerozole oraz pyły o rozmiarach cząstek od 0,001  $\mu\text{m}$  do 1 000  $\mu\text{m}$ , a każdy wdech może zawierać do miliona cząstek mineralnych (YUSZKIN, 2004). Tak duża ilość pyłów i aerozoli nie jest obojętna dla organizmu ludzkiego, co potwierdziły badania epidemiologiczne wpływu stężenia pyłów PM10 na zdrowie człowieka (POPE, DOCKERY, 2006). Jednakże właściwości cząstek odpowiedzialnych za działanie toksyczne nie zostały dobrze zbadane (GROBETY i in., 2010). Niewiele wiadomo na temat reakcji utleniania cząstek i ich powierzchni reaktywnych oraz rozmiarów cząstek i ich składu chemicznego, a więc parametrów, które mają ogromny wpływ na zdrowie ludzi, szczególnie powodujących choroby dróg oddechowych i układu krążenia (HARRISON, YIN, 2000; SCHINS, 2002). Również niekompletna jest wiedza o składzie fazowym cząstek wdychanych przez ludzi i rezydujących w ich płucach.

Większość prowadzonych badań dotyczyła chorób zawodowych na stanowiskach pracy, gdzie narażenie na pyły mineralne było duże (WAGNER, 1980; MANKE i in., 1990; STETTLER i in., 1991; TOSSAVAINEN, 1997; DUMORTIER, 2006; GIERE i in., 2011). Do tej pory badania środowiskowe składu mineralnego pyłów w tkance płucnej były wykonane tylko przez L. PAOLETTIEGO i in. (1987) oraz A. CHURGA i B. WIGGSA (1987).

Najnowsze badania wskazują na toksyczny wpływ wdychanych nanocząstek mineralnych, które mogą przyczyniać się do wielu chorób układów: krążenia, oddechowego, pokarmowego i nerwowego (BUZEA i in., 2007).

Badania substancji mineralnej w płucach są elementem tzw. mineralogii człowieka.

W organizmie człowieka występują dwie grupy minerałów. Pierwszą stanowią minerały konstruktywne (głównie bioapatyt i brushit) niezbędne do prawidłowego funkcjonowania organizmu, wchodzące w skład kości, paznokci, zębów itp. (PAWLIKOWSKI, 1987, 1993; SKINNER, 2000; GLIMCHER, 2006; BOSKEY, 2007). Druga grupa to minerały patogenne, tworzące się na skutek procesów związanych ze złym funkcjonowaniem organizmu bądź jego starzeniem się. Wówczas dochodzi do powstawania między innymi fosforanów apatytopodobnych, amorficznych fosforanów wapnia, withlokitu, struvitu, newberyitu, whewellititu, weddelitu, kalcytu, cholesterolu i kwasu moczowego, które są składnikami kamieni naczyniowych, tzw. zwapnień naczyń krwionośnych, kamieni żółciowych, nerkowych i moczowych (DEGANELLO i in., 1981; PAWLIKOWSKI, 1987, 1993; LEMANN i in., 1996; WESSON, WARD, 2007).

W Polsce badania nad mineralogią człowieka prowadzi M. PAWLIKOWSKI (1987, 1993), który między innymi dokonał szczegółowego opisu mineralizacji serca i naczyń dużych (PAWLIKOWSKI, PFITZNER, 1999). Podjął także badania nad rozpuszczaniem związków mineralnych w celu udroźnienia naczyń krwionośnych (PAWLIKOWSKI, 2003). Rezultaty badań M. Pawlikowskiego wskazały na potrzebę korzystania z analiz mineralogicznych w celu rozpoznania powstających w organizmie człowieka biominerałów (PAWLIKOWSKI, 1991). W ostatnim czasie również lekarze dostrzegają potrzebę prowadzenia badań interdyscyplinarnych, które przyczynią się do lepszego zrozumienia procesów tworzenia się biomineralizacji patogennej w organizmie człowieka oraz pozwolą na szukanie rozwiązań umożliwiających jej powstrzymanie bądź spowolnienie (KARWOWSKI, NAUMNIK, 2011). Badania interdyscyplinarne mają także ogromne

znaczenie dla zrozumienia oddziaływania pyłów mineralnych na zdrowie człowieka. Stan wiedzy na ten temat prezentuje rozdział 2.3 niniejszej pracy.

Zasadniczym celem pracy jest porównanie składników mineralnych stwierdzonych w tkance płucnej osób z konurbacji katowickiej<sup>1</sup> ze składnikami pyłowych zanieczyszczeń powietrza w tym regionie.

Spośród składników mineralnych pyłów przedostających się do dróg oddechowych niektóre mogą mieć właściwości charakterystyczne dla określonego rodzaju źródła emisji (np. transport, hutnictwo żelaza, metali kolorowych itp.). Stanowią zatem mineralne wskaźniki źródeł emisji. Wskaźnikami mineralnymi są te składniki substancji mineralnej w tkance płucnej, których skład fazowy i chemiczny oraz szczególne właściwości mogą pomóc w identyfikacji prawdopodobnego źródła pochodzenia. Wskaźnikami mineralnymi są zarówno minerały, jak i substancje antropogeniczne, które dostały się do płuc podczas oddychania zanieczyszczonym powietrzem. W tkance płucnej dochodzi również do mineralizacji określanej przez lekarzy jako zwapnienie płuc, spowodowanej procesami fizjologicznymi. Powstające w ten sposób autogeniczne substancje mineralne mogą być także traktowane jako wskaźnikowe, jeśli mają cechy pozwalające na ich odróżnienie od substancji mineralnych pochodzących spoza organizmu człowieka.

W pracy postawiono tezę, że analiza porównawcza składu mineralnego tkanek płuc i pyłów atmosferycznych doprowadzi do wyznaczenia wskaźników mineralnych, które pozwolą na odróżnienie substancji pochodzących z określonych źródeł emisji pyłów atmosferycznych od substancji mineralizacji autogenicznej w tkance płucnej. Ponadto podjęto próbę określenia stopnia modyfikacji składników mineralnych pyłów przez czynniki fizjologiczne w tkance płucnej.

Znajomość składu mineralnego wskaźników oraz ich rozmiary umożliwiają wyróżnienie faz mineralnych potencjalnie szkodliwie oddziałujących na organizm człowieka.

Badano również zależności między ilością oraz składem fazowym wskaźników mineralnych, z uwzględnieniem wielkości pojedynczych cząstek, a płcią, wiekiem oraz nałogiem palenia papierosów. W pracy zamieszczono także wyniki analiz chemicznych próbek tkanki płucnej na zawartość wybranych pierwiastków biogennych i metali ciężkich (wapń, magnez, potas, sód, fosfor, żelazo, glin, miedź, cynk, bar, mangan, stront, ołów i kadm) oraz krzemionki. Rezultaty tych analiz pozwoliły na wyróżnienie związków mogących negatywnie wpływać na zdrowie ludzi. Analizy chemiczne są komplementarne w stosunku do fazowej analizy mineralogicznej, gdyż część pierwiastków chemicznych dostających się do płuc nie tylko wchodzi w skład substancji mineralnej, ale wbudowuje się w związki organiczne tworzące tkankę płucną.

Do badań wybrano konurbację katowicką, jako jeden z najsilniej zurbanizowanych, uprzemysłowionych i zanieczyszczonych regionów w Europie (RUNGE, 2011; RUNGE, RUNGE, 2008; RUNGE, KŁOSOWSKI, 2011; SPÓRNA, 2012). Z danych GUS (Rocznik Statystyczny, 2010) wynika, że w 2009 r. niemal 77% zgonów w Polsce było wynikiem chorób cywilizacyjnych (choroby układu krążenia, nowotwory, choro-

---

<sup>1</sup> Nazwa zgodna z najnowszą obowiązującą nomenklaturą (RUNGE, 2011; SPÓRNA, 2012).

by układu oddechowego), w dużej części powodowanych złym stanem środowiska, w tym głównie zanieczyszczeniem powietrza atmosferycznego. Duży udział w tej statystyce ma konurbacja katowicka.

Niniejsza publikacja jest pierwszym w Polsce opracowaniem prezentującym skład mineralny cząstek w płucach ludzi. Badania mineralogiczne uwzględniające skład fazowy i chemiczny oraz rozmiary i morfologię cząstek osadzonych w tkance płucnej mogą być pomocne w określaniu najważniejszych źródeł zanieczyszczeń, mogących mieć największy wpływ na zdrowie ludzi mieszkających w silnie uprzemysłowionych regionach.

Serdeczne podziękowania składam przede wszystkim Panu prof. zw. dr. hab. Januszowi Janeczkowi, kierownikowi Katedry Geochemii, Mineralogii i Petrografii na Wydziale Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego, który zachęcił mnie do podjęcia badań nad mineralogią pyłów w tkance płucnej, za wszechstronną pomoc oraz stworzenie odpowiednich warunków pozwalających na zrealizowanie niniejszej pracy.

Dziękuję Panom prof. dr. hab. Michałowi Sachanbińskiemu i prof. dr. hab. inż. Maciejowi Pawlikowskiemu, którzy podjęli trud recenzji niniejszej monografii, a ich cenne uwagi krytyczne sprawiły, że opracowanie przybrało ostateczny kształt.

Pragnę również podziękować firmie DiagnoMed oraz Panom prof. dr. hab. n. med. Andrzejowi Gabrielowi i dr. n. med. Jackowi Kasnerowi za udostępnienie materiału do badań.

Jestem wdzięczna Pani prof. dr. hab. Danucie Stróż oraz Panu prof. dr. hab. Józefowi Lełątce z Instytutu Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego za umożliwienie mi wykonania analiz TEM, a Panom prof. dr. hab. Jerzemu Widermannowi i dr. Krzysztofowi Radwańskiemu z Instytutu Metalurgii Żelaza w Gliwicach za umożliwienie prowadzenia badań SEM i TEM. Chcę również podziękować Panu dr. Markowi Gigli z Instytutu Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego za umożliwienie mi korzystania z programu Eldyf, dzięki któremu mogłam dokonać interpretacji uzyskanych wyników analiz TEM. Panom dr. Krystianowi Prusikowi oraz mgr. Janowi Rakowi dziękuję za cierpliwość i pomoc w trakcie wykonywania samodzielnych analiz TEM.

Szczególne podziękowania kieruję do Pani dr Beaty Smiei-Król, która poświęciła swój cenny czas, spędzając ze mną wiele godzin podczas wykonywania badań na transmisyjnym mikroskopie elektronowym. Dzięki temu mogłam przeprowadzić większą liczbę badań w krótszym czasie. Pani dr Lucynie Lewińskiej-Preis i Panu dr. Andrzejowi Kicie z Uniwersytetu Śląskiego składam podziękowania za pomoc w wykonaniu analiz chemicznych. Dziękuję również Panu prof. dr. hab. Eugeniuszowi Gałuskinowi, Pani dr. hab. Irinie Gałuskinie, Panu dr. hab. Stanisławowi Duberowi oraz Pani dr. Danucie Smołce-Danielowskiej za cenne uwagi i stymulujące dyskusje w trakcie pisania pracy.

Dziękuję także mojemu mężowi Grzegorzowi za pomoc w opracowaniu statystycznym i graficznym danych, a pozostałym członkom rodziny za uwolnienie od większości obowiązków domowych, co pozwoliło mi ukończyć pisanie niniejszej monografii.

## **2. Zanieczyszczenia pyłowe atmosfery**

### **2.1. Źródła pyłowych (naturalnych i antropogenicznych) zanieczyszczeń atmosfery**

Wśród pyłowych zanieczyszczeń atmosfery dominują pyły ze źródeł naturalnych, zwłaszcza pochodzące z procesów wietrzenia i erozji (KIM i in., 2003; NORDSTROM, HOTTA, 2004). Największym źródłem pyłów mineralnych są pustynie, a wśród nich Sahara, której udział w całkowitej emisji pyłów mineralnych na Ziemi wynosi 58 %obj.; 12 %obj. pyłów mineralnych pochodzi z Półwyspu Arabskiego, 8 %obj. dostarczają wschodnie Chiny, 7 %obj. emisji pochodzi ze środkowej Azji; Australia dostarcza ok. 6 %obj. pyłów mineralnych, południowa Afryka 3 %obj., a Ameryka Południowa (Patagonia) 2 %obj. (TANAKA, CHIBA, 2006). Składnikami mineralnymi tych pyłów są głównie: kwarc, skalenie (plagioklasy i skalenie alkaliczne), miki (głównie muskowit i biotyt), liczne minerały ilaste (illit, montmorillonit, pałygorskit, kaolinit), węglany (najczęściej kalcyt i dolomit), tlenki (np. hematyt, magnetyt, rutyl), ewaporaty (halit, gips, siarczan potasu). Wielkość pojedynczych ziaren mineralnych oraz agregatów pyłów pochodzących z erozji i wietrzenia waha się w przedziale od mniej niż 1  $\mu\text{m}$  do 30  $\mu\text{m}$ . Pyły są transportowane przez wiatry na odległość rzędu 10 tys. km od źródeł ich powstawania (ENGELBRECHT, DERBYSHIRE, 2010). Innym ważnym źródłem naturalnym emitującym zanieczyszczenia do powietrza są wybuchy wulkanów. Powodują one wynoszenie aerozoli wulkanicznych na znaczne wysokości, często sięgają one stratosfery (RIETMEIJER, 1988, 1993). Ma to wpływ na rozprzestrzenienie się pyłów wokół globu ziemskiego, a tym samym oddziałuje na procesy fizykochemiczne zachodzące w atmosferze. Wpływa też krótkotrwale na środowisko lokalne, z uwagi na osadzanie się pyłów w pobliżu miejsca erupcji, oraz powoduje długotrwale globalne skutki klimatyczne (DURANT i in., 2010). Ponadto emisja pyłów do atmosfery może nastąpić na skutek wielkich pożarów lasów i stepów, do których dochodzi w efekcie niekorzystnych warunków meteorologicznych (wysokich temperatur i braku opadów deszczu) lub podpaień (BUZEA i in., 2007). Wpływ na zanieczyszczenie atmosfery mają też pyły pochodzenia kosmicznego (MANECKI, 1976; MANECKI, 1999).

Oprócz naturalnych źródeł zanieczyszczeń atmosfery, coraz większy udział mają zanieczyszczenia związane z działalnością gospodarczą człowieka. Rozwój przemysłu, zapotrzebowanie na energię oraz wzrost znaczenia transportu i komunikacji w świecie przyczyniły się do zmiany jakości powietrza. Zwrócono uwagę, że rozwój gospodarczy oraz powstawanie aglomeracji miejsko-przemysłowych znacząco wpływają na środowisko, a zwłaszcza na zanieczyszczenie atmosfery (MANECKI i in., 1991; HEDIN, LIKENS, 1996; MICHALIK, WILCZYŃSKA-MICHALIK, 1998). Coraz więcej badań dotyczy antropogenicznych zanieczyszczeń powietrza pyłami PM<sub>10</sub> (*Particular Matter* o średnicy aerodynamicznej poniżej 10 µm) i PM<sub>2,5</sub> (*Particular Matter* o średnicy aerodynamicznej poniżej 2,5 µm). Dość dobrze poznano skład chemiczny i mineralny pyłów zawieszonych występujących:

- w aglomeracjach miejskich; w składzie chemicznym pyłów stwierdzono ponad 20 pierwiastków chemicznych, między innymi: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Sr, Zr i Pb (D'ALESSANDRO i in., 2003; PAOLETTI i in., 2003; QUEROL i in., 2004; OEHLER i in., 2008; OEHLER i in., 2009);
- w rejonach uprzemysłowionych, gdzie stwierdzono występowanie cząstek bogatych w węgiel, węglany, krzemionkę i krzemiany, siarczany, związki zawierające żelazo i inne metale (PAOLETTI i in., 2001; EBERT i in., 2004; UTSUNOMIYA i in., 2004).

Opisano skład chemiczny i mineralny zanieczyszczeń pyłowych spowodowanych:

- dużym natężeniem ruchu samochodowego; w pyłach z nim związanych stwierdzono obecność między innymi: Cu, Cd, Cr, Mn, Ni, Fe i Pb (ROGULA i in., 2007; COLETTE i in., 2008; ROGULA-KOZŁOWSKA i in., 2008; GIETL i in., 2010);
- transportem szynowym; w tym wypadku w pyłach dominują pierwiastki: Fe, Al i Ca (LORENZO i in., 2006);
- produkcją energii z paliw kopalnych, wytwarzającą cząstki pyłów zawierające: krzemionkę, tlenki glinu, tlenki żelaza oraz cząstki, które mają takie pierwiastki toksyczne, jak: Be, Zn, As, Cd, Tl, Pb i U (GIERE i in., 2003; GIERE i in., 2006).

Odrębnym zagadnieniem w badaniach zanieczyszczenia powietrza są aerozole włókniste i ich obecność zarówno w środowisku zewnętrznym (PASUSZKA, 1995, 2001; SACHANBIŃSKI, KUDER, 1995; JANECZEK, NOSZCZYK, 1999; DYCZEK, 2006), jak i wewnętrznym (PASTUSZKA, 1997c; PASTUSZKA i in., 1993, 1999b; DYCZEK, 2006a). Analiza stężenia respirabilnych włókien azbestowych w powietrzu ma szczególne znaczenie dla określenia ryzyka zachorowania na choroby odazbestowe (azbestoza, międzybłonniak opłucnej, rak płuc), (PASTUSZKA, 2009; DYCZEK, 2006b; SZESZENA-DĄBROWSKA, WILCZYŃSKA, 2006).

Coraz częściej korzysta się z metod badań izotopów wybranych pierwiastków lekkich, które dostarczają informacji na temat źródeł zanieczyszczeń pyłów opadowych oraz mogą posłużyć jako skuteczne narzędzie w monitorowaniu zanieczyszczeń powietrza (GÓRKA i in., 2009, 2011; KOZAK i in., 1998).

Znajomość składu chemicznego i mineralnego zanieczyszczeń powietrza, zwłaszcza antropogenicznych, jest istotna w przypadku omawiania ich wpływu na wszystkie komponenty środowiska, głównie zaś na zdrowie człowieka. Szacuje się, że ponad 60% ludności na świecie zamieszkuje rejony silnie uprzemysłowione (ALBANESE,

CICCHELLA, 2012), charakteryzujące się znacznym zanieczyszczeniem powietrza. Dlatego też ważna jest znajomość źródeł zanieczyszczających powietrze, ich skład chemiczny i mineralny oraz określenie stężeń metali ciężkich, które przedostają się do atmosfery w rejonach silnie uprzemysłowionych, gdyż mają one bezpośredni wpływ na powstawanie chorób cywilizacyjnych (ALBANESE, CICCHELLA, 2012; PLUMLEE i in., 2012). Poznano wpływ składników gazowych na zmiany globalne w środowisku (OELKERS, COLE, 2008). Zaobserwowano, że zanieczyszczenie powietrza aerozolami stałymi oddziałuje na procesy fizykochemiczne w skali całej atmosfery Ziemi (MEINRAT, CRUTZEN, 1997; MONKS i in., 2009). Opisano wpływ właściwości optycznych pyłów atmosferycznych na pochłanianie i odbijanie światła słonecznego (PASTUSZKA i in., 2003; OSBORNE, HAYWOOD, 2005; BARNABA i in., 2007), ponadto dostrzeżono wpływ aerozoli na zmiany klimatyczne (MEINRAT, 2001).

## **2.2. Przegląd badań zanieczyszczeń pyłowych powietrza w konurbacji katowickiej**

Potrzebę analizowania pyłowych zanieczyszczeń atmosfery w Polsce jako pierwszy dostrzegł A. MANECKI (1976, 1978), który przeprowadził pierwsze analizy składu mineralnego pyłów atmosferycznych. Wprowadził też do literatury naukowej termin „aeromineralogia”, na określenie składu mineralnego pyłowych zanieczyszczeń powietrza (MANECKI, 1999).

Badania mineralogiczne zanieczyszczeń pyłowych atmosfery w konurbacji katowickiej zapoczątkowano w 1994 r., kiedy to po raz pierwszy opisano skład pyłów zawieszonych z Sosnowca (RIETMEIJER, JANECEK, 1997). Następnie analizowano skład fazowy pyłów opadowych i zawieszonych w Górnośląskim Okręgu Przemysłowym (JABŁOŃSKA, 2003; JABŁOŃSKA i in., 2001, 2003; JANECEK, JABŁOŃSKA, 2010).

Zwrócono uwagę, że zanieczyszczenia powietrza zewnętrznego mają wpływ na jakość powietrza wewnątrz pomieszczeń (GÓRNY i in., 1994; PASTUSZKA i in., 1995). Prowadzono badania właściwości optycznych najdrobniejszych cząstek pyłowych w powietrzu Górnego Śląska (PASTUSZKA i in., 2003). Zauważono sezonową zmienność występowania niektórych substancji zanieczyszczających atmosferę (JABŁOŃSKA i in., 2003; WAWROŚ i in., 2003). Analizowano skład chemiczny pyłów atmosferycznych (WAWROŚ i in., 2003; PASTUSZKA i in., 2006). Badano narażenie mieszkańców konurbacji katowickiej na aerozole włókniste i bioaerozole (PASTUSZKA i in., 1997b; PASTUSZKA, 2001).

Badania mineralogiczne prowadzono również w celu poznania składu mineralnego pyłów przemysłowych w rejonie konurbacji katowickiej, co pozwoliło na wskazanie źródeł zanieczyszczeń atmosfery (JABŁOŃSKA i in., 2003; JABŁOŃSKA i in., 2010; JANECEK, JABŁOŃSKA, 2010; MAGIERA i in., 2009, 2010, 2011).

Zwrócono uwagę, że pyłowe zanieczyszczenia antropogeniczne mają wpływ na degradację środowiska w omawianym rejonie (HŁAWICZKA i in., 2003; SMOŁKA-



-DANIELOWSKA, 2006; WÓJCIK, SMOŁKA-DANIELOWSKA, 2008), a szczególnie negatywnie oddziałują na jakość wód, gleb i roślin (TEPER, 2009; CABAŁA i in., 2011).

Coraz większe zainteresowanie naukowców wzbudzają badania wpływu stężenia pyłów atmosferycznych zależnych od warunków meteorologicznych na zdrowie człowieka. Prowadzone są obserwacje zależności śmiertelności ludzi cierpiących na choroby układu krążenia i choroby płuc od stężenia pyłów w atmosferze (KLEJNOWSKI i in., 2006a, 2006b; KOWALSKA i in., 2007a, 2007b, 2008; PUTAUD i in., 2006).

Chcąc opisać tło pyłowych zanieczyszczeń powietrza w Polsce, podjęto badania na obszarach niezmiennych gospodarczo, aby móc porównać uzyskiwane do tej pory wyniki z tłem naturalnym. Przeprowadzono zatem analizy w rejonie Biebrzańskiego Parku Narodowego (TONDERA i in., 2007) oraz na Spitsbergenie (MANECKI i in., 1991; HICKS, ISAKSSON, 2006; TONDERA-SALA, 2009; JABŁOŃSKA i in., 2010a).

Wszystkie prowadzone do tej pory w konurbacji katowickiej badania jednoznacznie wskazują, że na jakość powietrza w omawianym rejonie największy wpływ ma działalność antropogeniczna. W ostatnim okresie pojawiają się publikacje dostarczające informacji o składzie pyłowych zanieczyszczeń atmosfery w północnej części Polski (SIELICKI i in., 2011a, 2011b). Dzięki zainteresowaniu coraz większej liczby naukowców problemem jakości powietrza w Polsce będzie można porównać otrzymane przez nich wyniki, w przyszłości zaś poszerzony zakres badań środowiskowych prowadzony przez interdyscyplinarne zespoły pomoże lepiej poznać źródła zanieczyszczeń atmosfery oraz zrozumieć wpływ pyłowych zanieczyszczeń atmosfery na zdrowie ludzi i procesy zachodzące w środowisku.

### 2.3. Badania mineralogiczne pyłów w płucach ludzi

Analizy mineralogiczne zanieczyszczeń pyłowych w płucach dotyczyły najczęściej charakterystyki włókien azbestowych. W 1870 r. w Niemczech po raz pierwszy rozpoznano międzybłoniaka opłucnej jako skutek narażenia na azbest, chociaż ówczesni wybitni patolodzy mieli w tym względzie wątpliwości (DUMORTIER, 2006).

Pierwsze doniesienie dotyczące obecności cząstek mineralnych w tkance płucnej odnotowano na początku XX w., gdy podczas przeglądania chorych tkanek płucnych pod mikroskopem lekarze zauważyli włókna azbestowe (COOKE, 1929 *vide* DUMORTIER, 2006). Raka płuc u pracowników mających kontakt z azbestem po raz pierwszy rozpoznano w 1934 r. w Londynie, a następnie w USA i Niemczech (WAGNER, 1980). W 1964 r. zapoczątkowano międzynarodowe badania wpływu azbestu na choroby układu oddechowego (WAGNER, 1980). W początkach lat siedemdziesiątych minionego wieku do badań zaczęto wykorzystywać energodispersyjne spektrometry rentgenowskie, umożliwiające identyfikację składu chemicznego analizowanych cząstek w płucach. Potwierdzono występowanie azbestu amfibolowego. Rozpoznano włókna grunerytu (popularnie przez handlowców nazywanego amosytem), krokidoli-

tu i tremolitu (ELMES, 1980). Późniejsze badania włókien azbestowych wykazały również obecność chryzotyłu (WAGNER i in., 1980).

Coraz częściej zaczęto sięgać po metody badań mineralogicznych na potrzeby medycyny zdrowia osób narażonych na wysokie stężenia pyłów mineralnych na stanowiskach pracy. Wiodące miejsce zajęły analizy azbestów (WAGNER i in., 1980; CHURG, 1993; TOSSAVAINEN, 1997; MAGNANI i in., 1998). Rzadziej analizowano próbki innych cząstek nieorganicznych, które miały wpływ na choroby, w głównej mierze zawodowe, powiązane z narażeniem na kwarc i krzemionkę (FALCHI i in., 1996).

Cząstki o średnicach aerodynamicznych mniejszych od 10  $\mu\text{m}$  mogą przedostawać się do płuc. Spośród nich cząstki o średnicach od 0,1  $\mu\text{m}$  do 5  $\mu\text{m}$  najłatwiej wnikają i osadzają się w układzie oddechowym człowieka (HICKEY i in., 1996; DARQUENNE, 2002). Osadzanie cząstek w płucach zależy też od ich kształtu oraz rozmiarów (ZHANG i in., 2002). Do układu oddechowego człowieka wnikają głęboko włókna o średnicy mniejszej od 3,0  $\mu\text{m}$  (PASTUSZKA, 2009).

Doskonalono również techniki pobierania próbek do analiz, rezygnując z otwartych biopsji na rzecz metod mniej inwazyjnych, np. wziernikowania jamy opłucnej, przemywania pęcherzyków oskrzelowych (tzw. *bronchoalveolar lavage*, oznaczane jako BAL), (CORDEIRO i in., 2007). Pojawienie się nowych sposobów pobierania próbek pozwoliło na prowadzenie badań ryzyka zawodowego i środowiskowego zachowania na choroby płuc spowodowane narażeniem ludzi na pyły i włókna mineralne (DUMORTIER, 2006).

Cząstki pyłów w płucach reagują z płynami zawartymi w pęcherzykach i komórkach. Zjawiskiem następującym już po kilku godzinach od depozycji pyłu jest jego trawienie przez makrofagi pęcherzykowate, powodujące oczyszczanie płuc w efekcie transportu rozpuszczonych składników do układu limfatycznego (DUMORTIER, 2006). W zależności od składu chemicznego cząstek (siarczany, azotany, związki kobaltu) mogą być one całkowicie lub częściowo rozpuszczane (BRAIN i in., 1994; LISON i in., 1994). Uszkodzenia tkanek płucnych mogą być spowodowane przez cząstki mineralne występujące zarówno w postaci włókien, np.: azbesty, erionit lub włókna ceramiczne (WAGNER, 1980; STEENLAND, STAYNER, 1997; MAGNANI i in., 1998; GIANFAGNA i in., 2003; GIERE i in., 2011), jak i w postaci ziarnistej (krzemionka krystaliczna, talk, kaolinit, skalenie, montmorillonit), (SAFFIOTTI i in., 1993; ROSS i in., 1993; GOLDSMITH, 1994; FALCHI i in., 1996; NORTON, GUNTER, 1999; STEENLAND, SANDERSON, 2001; BERUBE i in., 2004). Do odrębnej grupy cząstek uszkadzających tkankę płucną zalicza się cząstki zawierające takie metale, jak: Fe, Ba, Sn, Sb, Ag, Be, Al, Cr i Pb (WISE i in., 2004; KONCZOL i in., 2011a; KONCZOL i in., 2011b), a także węgiel krzemu (GHORBEL i in., 2010). Kształt i rozmiary cząstek są ważnymi wyznacznikami ich toksyczności, podobnie jak ich krystaliczna struktura (TOSSAVAINEN, 1997).

Tylko sporadycznie badano skład mineralny pyłów osadzonych w płucach osób nienarażonych zawodowo na ich wdychanie. W rejonie przemysłowym w Cincinnati, Ohio, USA, na podstawie analizy 91 prób tkanek płucnych opisano skład mineralny cząstek o rozmiarach od 0,37  $\mu\text{m}$  do 1,02  $\mu\text{m}$ . Stwierdzono zawartość 35 %obj. glinokrzemianów (różne rodzaje skalenia, kaolinit i najprawdopodobniej mika), 21 %obj.



krzemionki (głównie kwarc), a pozostałymi składnikami były mieszaniny rutyłopodobne (10,2 %obj.), cząstki bogate w: Al (4,4 %obj.), Si (3,1 %obj.), Ti (3,0 %obj.) oraz krzemiany Mg (2,5 %obj.), (STETTLER i in., 1991). Inny skład pyłów mineralnych w płucach rozpoznano na podstawie 10 prób tkanek płucnych osób mieszkających w Rzymie (PAOLETTI i in., 1987). Analizowano cząstki o średnicach ponad 0,1  $\mu\text{m}$ . Najwięcej, bo ok. 70%, cząstek mieściło się w przedziale od 1  $\mu\text{m}$  do 5  $\mu\text{m}$ . Nie stwierdzono cząstek większych niż 30  $\mu\text{m}$ . Składnikami przeważającymi, stanowiącymi niemal 90% wszystkich cząstek, były miki, minerały ilaste, talk oraz krzemionka występująca głównie w postaci kwarcu. O wiele rzadziej występowały amfibole i inne minerały (plagioklasy, zeolity, pirokseny oraz inne skalenie), których źródłem są procesy wietrzeniowe. Najrzadziej spotykano cząstki antropogeniczne. Zaliczono do nich: a) gips, którego źródłem mogły być np. suche tynki, b) rutyl (tlenek tytanu, będący dodatkiem do farb, gum, plastików i papieru), c) wermikulit, wykorzystywany w budynkach jako materiał izolacyjny (PAOLETTI i in., 1987).

Drogi oraz mechanizmy rozprowadzania cząstek i włókien w płucach wciąż są słabo poznane, dlatego trudno dokonać oceny narażenia na te zanieczyszczenia zarówno w środowisku zawodowym, jak i naturalnym (DUMORTIER, 2006). Ciągłe dysponujemy niedostateczną liczbą informacji na temat składu pyłów mineralnych osadzonych w płucach, a procesy ich rozpuszczania wciąż są mało poznane. Zanieczyszczenia atmosferyczne niewątpliwie mają wpływ na zdrowie ludzi, wywołują nowe choroby cywilizacyjne (zawodowe i społeczne) (PLUMLEE, ZIEGLER, 2003).

Aby w większym stopniu zrozumieć mechanizmy i skutki oddziaływania pyłów atmosferycznych na organizm człowieka, niezbędne są badania interdyscyplinarne z udziałem mineralogów, geochemików i lekarzy.

### 3. Zarys budowy dróg oddechowych człowieka

Drogi oddechowe dorosłego człowieka (ryc. 1) składają się z dwóch odcinków:

- **górnego**, obejmującego jamę nosową wraz z zatokami okołonosowymi, jamę ustną, jamę gardłową oraz krtani;
- **dolnego**, złożonego z chrząstki pierścieniowej krtani, tchawicy i oskrzeli.

Oskrzelą dzielą się na coraz dalsze, łącznie liczące 23 generacje o drobniejszych odgałęzieniach oskrzelowych (KONTUREK, 2001).

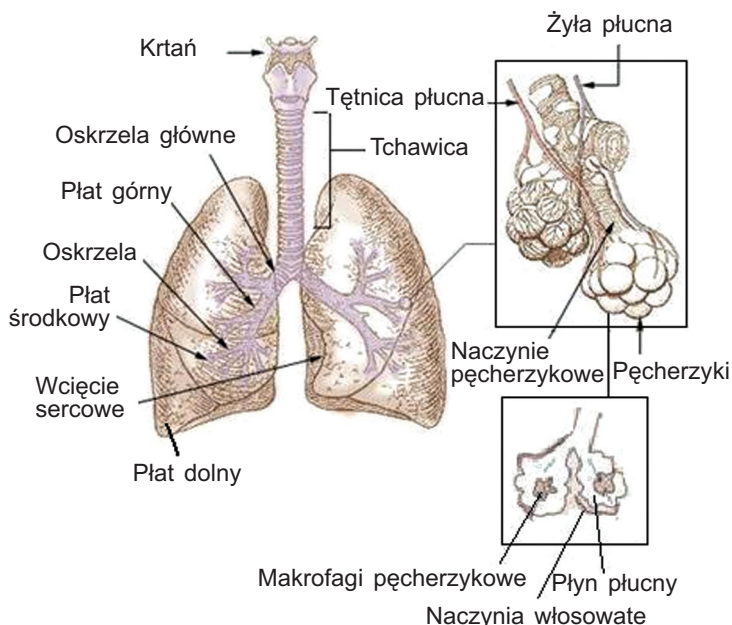
Miedzy drogami oddechowymi a obszarem, w którym zachodzi wymiana gazowa, występuje trójstrefowe przejście, w którym wyróżniamy:

- **strefę przewodzącą**, obejmującą drzewo oskrzelowe do oskrzelików włącznie (nie zawiera pęcherzyków w ściankach);
- **strefę przejściową**, wyścieloną nabłonkiem płaskim (pęcherzykowym i niepęcherzykowym);
- **strefę oddechową**, w skład której wchodzi przewody pęcherzykowe, rozgałęzienia i pęcherzyki płucne (KONTUREK, 2001).

Oba płuca dorosłego człowieka zawierają ok. 150 tys. płacików pierwotnych (zwanych też gronkami płucnymi (*acinus*)), a każdy płacik składa się z ok. 2 tys. pęcherzyków oddechowych. Zatem szacuje się, że liczba pęcherzyków w płucach mieści się w przedziale od 200 mln do 600 mln, średnio u dorosłego człowieka wynosi ok. 500 mln (WAGNER, 1980). Przeciętna powierzchnia oddechowa wszystkich pęcherzyków płucnych osób dorosłych wynosi 143 m<sup>2</sup> i jest niemal 50 razy większa od powierzchni skóry (STAREK, 2007).

Płuca wraz z wiekiem człowieka ulegają zmianom, które rozpoczynają się po 30. roku życia. Dochodzi w nich powoli do zwiększania się grubości przegród międzypęcherzykowych, które powodują zmniejszenie powierzchni pęcherzyków płucnych średnio o ok. 3 m<sup>2</sup> na każdą dekadę lat (KONTUREK, 2001).

Płuca odgrywają ważną rolę w organizmie człowieka — dostarczają do niego tlenu, a wydalają dwutlenek węgla. Wymiana gazowa płuc ma również udział w regulacji pH płynów ustrojowych. Oddychanie i funkcja płuc pomagają w kompensacji kwasicy i alkalozji metabolicznej, gdyż wiążą się ściśle z rolą dwutlenku węgla jako stymulatora oddychania. Zatem płuca określane są mianem bufora fizjologicznego (KONTUREK, 2001).



**Ryc. 1.** Schemat budowy dróg oddechowych człowieka (kompilacja wg <http://training.seer.cancer.gov/anatomy/respiratory/passages/bronchi.html> oraz [http://www.proprofs.com/quiz-school/story.php?title=lungs\\_2](http://www.proprofs.com/quiz-school/story.php?title=lungs_2) [data dostępu: 6.09.2012]; PLUMLEE, ZIEGLER, 2003)

Powietrze wdychane do płuc nawet zdrowej osoby nie rozchodzi się równomiernie do poszczególnych ich obszarów. Najlepiej wentylowane są części płuc położone najniżej. Wynika to z faktu większej podatności na rozciąganie przypodstawnych partii płuc (KONTUREK, 2001). Poszczególne składowe układu oddechowego pełnią różne funkcje.

Powietrze w sposób burzliwy przepływa przez jamy nosowo-gardłowe, co powoduje osadzanie pyłków na powierzchni śluzu pokrywającego górne drogi oddechowe. Nos, tchawica i oskrzela ogrzewają wdychane powietrze, utrzymują jego odpowiednie nawilgocenie oraz oczyszczają z większych cząstek. W jamie nosowej w 90% zatrzymywane są cząstki o średnicach większych niż 20  $\mu\text{m}$ , w 80% cząstki o średnicy 12  $\mu\text{m}$ , a w 50% cząstki, których średnice wynoszą 5  $\mu\text{m}$ . Cząstki o wymiarach 2  $\mu\text{m}$  i mniejsze docierają do pęcherzyków płucnych. Największymi właściwościami respirabilnymi odznaczają się cząstki o średnicach mniejszych niż 1  $\mu\text{m}$  (KWAPULIŃSKI i in., 1991).

## 4. Ogólna charakterystyka obszaru badań

Konurbację katowicką tworzy 14 miast województwa śląskiego: Bytom, Chorzów, Dąbrowa Górnicza, Gliwice, Jaworzno, Katowice, Mysłowice, Piekary Śląskie, Ruda Śląska, Siemianowice Śląskie, Sosnowiec, Świętochłowice, Tychy, Zabrze. Łącznie miasta te zajmują powierzchnię 1 215 km<sup>2</sup> (tabela 1), tj. 10% powierzchni województwa śląskiego (UStat, 2010).

Obszar ten zamieszkuje 1 961 225 osób (tabela 1), co stanowi ponad 42% ludności województwa śląskiego oraz ok. 5% całkowitej populacji Polski. Średnia gęstość zaludnienia wynosi tu 1 614 os./km<sup>2</sup>. Do konurbacji katowickiej należy miasto Świętochłowice o największej, wynoszącej 4 161 os./km<sup>2</sup>, gęstości zaludnienia w kraju

**Tabela 1.** Ludność, powierzchnia i gęstość zaludnienia miast tworzących konurbację katowicką (wg UStat, 2010)

Nazwa miasta	Powierzchnia [km <sup>2</sup> ]	Ludność	Gęstość [os./km <sup>2</sup> ]
Bytom	69	182 749	2 649
Chorzów	33	113 007	3 424
Dąbrowa Górnicza	189	127 686	676
Gliwice	134	196 167	1 464
Jaworzno	153	95 036	621
Katowice	162	308 548	1 905
Mysłowice	66	74 893	1 135
Piekary Śląskie	40	58 519	1 463
Ruda Śląska	78	143 394	1 838
Siemianowice Śląskie	25	70 712	2 828
Sosnowiec	91	219 300	2 410
Świętochłowice	13	54 091	4 161
Tychy	82	129 449	1 579
Zabrze	80	187 674	2 346
Ł ą c z n i e	<b>1 215</b>	<b>1 961 225</b>	<b>1 614*</b>

\* Średnia gęstość zaludnienia w konurbacji katowickiej.

(UStat, 2010). Dla porównania, gęstość zaludnienia miasta stołecznego Warszawa wynosi 3 315 os./km<sup>2</sup>. Aglomeracja warszawska zajmuje obszar 9 925 km<sup>2</sup>, zamieszkuje ją 3 229,7 tys. osób (Rocznik Statystyczny, 2010), a średnia gęstość zaludnienia wynosi w niej 325 os./km<sup>2</sup> i jest niemal 5-krotnie mniejsza od gęstości populacji w konurbacji katowickiej.

Na obszarze województwa śląskiego znajduje się 366 zakładów uznanych za uciążliwe dla środowiska, które w 2008 r. wyemitowały blisko 709,3 tys. Mg zanieczyszczeń pyłowych i gazowych (bez ditlenku węgla) (WŚ i WIOŚ, 2009).

W tabeli 2 przedstawiono (wg Rocznik Statystyczny, 2007—2010) udział emisji pyłów w województwie śląskim oraz w kraju w latach 2005—2009. Pyły w ilości 14,1 tys. Mg/r. stanowiły 18,4% emisji krajowej w 2008 r. (WŚ i WIOŚ, 2009).

**Tabela 2.** Całkowita emisja pyłów przemysłowych w województwie śląskim [tys. Mg] (wg Rocznik Statystyczny, 2007—2010)

Obszar	Rok				
	2005	2006	2007	2008	2009
Polska	110,5	102,5	94,8	76,8	61,7
Województwo śląskie	22,4	20,1	21,8	14,1	11,7
Udział procentowy emisji z województwa śląskiego	20	20	23	18	19

Mimo utrzymującej się tendencji spadkowej emisji pyłów z zakładów uciążliwych dla środowiska, która w 2009 r. osiągnęła wartość 11,7 tys. Mg/r. (o blisko 2,4 tys. Mg/r. mniej niż rok wcześniej), udział pyłów z województwa śląskiego w krajowej emisji w 2009 r. utrzymał się na poziomie 19% (WŚ i WIOŚ, 2010).

W omawianym regionie powietrze atmosferyczne jest w 95 %obj. zanieczyszczone pyłami PM10 pochodzącymi ze źródeł antropogenicznych, a zaledwie 5 %obj. pyłów można uznać za zanieczyszczenia naturalne, związane np. z erozją, wietrzeniem, dalekim transportem itp.

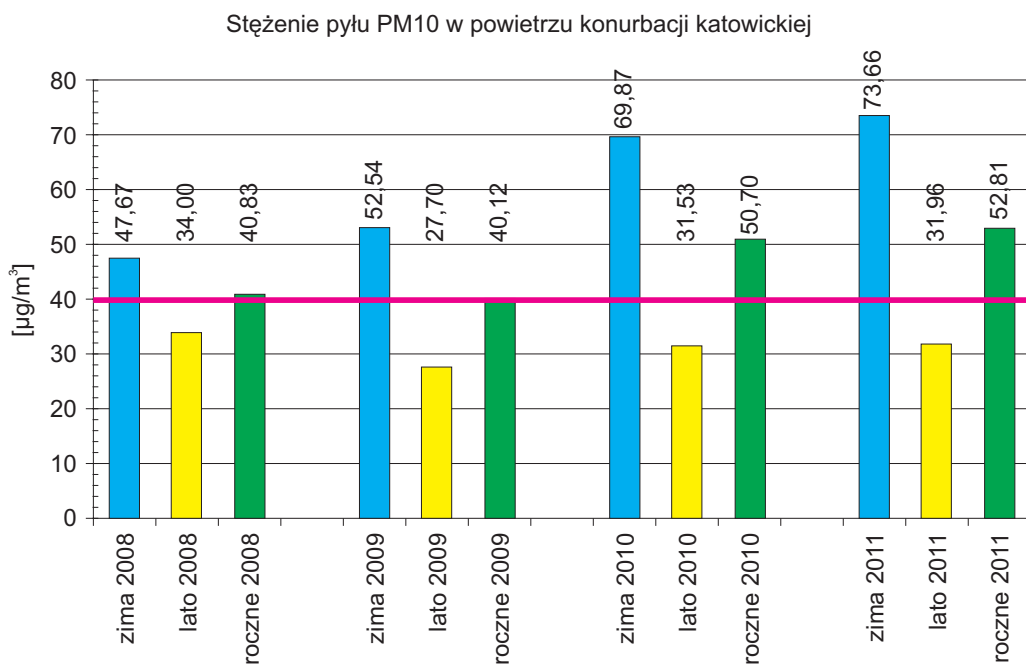
Można wyróżnić kilka głównych źródeł emisji antropogenicznej. Z rocznych raportów o stanie środowiska w województwie śląskim (WŚ i WIOŚ, 2009—2010) wynika, że największy udział, wynoszący ok. 47 %obj., w zanieczyszczeniach atmosfery ma tzw. sektor bytowy (gospodarka komunalna, niska emisja, sektor usługowy itp.), 40 %obj. pochodzi z przemysłu (energetyka, hutnictwo, górnictwo i in.). Blisko 63% zanieczyszczeń pyłowych z emisji przemysłu pochodzi ze spalania paliw kopalnych. Tylko 8 %obj. emisji pyłów do atmosfery dostarcza transport (WŚ i WIOŚ, 2009).

Emisja pyłów przemysłowych do atmosfery w konurbacji katowickiej wynosiła 10,4 tys. Mg w 2008 r. i stanowiła niemal 74% emisji pyłów przemysłowych województwa śląskiego oraz 13,5% krajowej emisji pyłów przemysłowych.

Natomiast w 2009 r. emisja tych pyłów w konurbacji katowickiej była niższa o 2,2 tys. Mg i wynosiła 8,2 tys. Mg, stanowiąc ok. 70% emisji pyłów przemysłowych województwa śląskiego oraz 13,3% krajowej emisji pyłów przemysłowych (Rocznik Statystyczny, 2010). Mimo wyraźnej tendencji spadkowej, poziom emisji

pyłów przemysłowych w województwie śląskim, a zwłaszcza w konurbacji katowickiej, jest wciąż wysoki.

Duży wpływ na stężenie pyłów zawieszonych PM10 mają warunki meteorologiczne (LEŚNIOK i in., 2010). W Polsce obowiązuje średnioroczna norma stężenia zanieczyszczeń pyłowych PM10 wynosząca  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Dz.U. 2008, nr 47, poz. 281), (na ryc. 2 zaznaczona czerwoną linią). Natomiast Światowa Organizacja Zdrowia WHO zaleca nieprzekraczanie stężenia  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .



**Ryc. 2.** Wykres zawartości pyłu zawieszonego w powietrzu konurbacji katowickiej w latach 2008—2011 z podziałem na sezon letni i zimowy (wg danych z monitoringu automatycznych stacji pomiarowych w Dąbrowie Górniczej, Gliwicach, Katowicach, Zabrze i Sosnowcu, <http://stacje.katowice.pios.gov.pl/monitoring/> [data dostępu: 30.04.2012])

Średnioroczne stężenie pyłów zawieszonych PM10 w konurbacji katowickiej utrzymywało się w granicy normy w latach 2008—2009. W omawianej konurbacji w sezonach letnich w latach 2008—2010 stężenie PM10 utrzymywało się w przedziale od  $27 \mu\text{g}/\text{m}^3$  do  $34 \mu\text{g}/\text{m}^3$  i nie przekraczało obowiązującej w Polsce średniorocznej normy (ryc. 2). Natomiast w sezonach grzewczych w latach 2008—2011 widoczne były tendencje wzrostowe stężenia pyłów PM10. W tym czasie często dochodziło do sytuacji smogowych, powodujących kumulacje zanieczyszczeń zarówno gazowych, jak i pyłowych (LEŚNIOK, 2009; LEŚNIOK i in., 2010). Takie niekorzystne warunki meteorologiczne i związany z nimi wzrost zanieczyszczeń powietrza wpływają również na złe samopoczucie i zdrowie ludzi (KLEJNOWSKI i in., 2006; PUTAUD i in., 2006).



## 5. Charakterystyka próbek oraz zastosowane metody badań

### 5.1. Charakterystyka próbek

Według P. DUMORTIERA (2006), do badań mających na celu określenie składu mineralnego pyłów w płucach ludzi można wykorzystać próbki tkanki płucnej pochodzącej z materiału sekcyjnego. Inne techniki poboru zanieczyszczeń pyłowych osadzonych w płucach przeprowadzane są najczęściej metodami *in vitro*.

Analizy mineralne pyłów pobranych *in vitro* mają zastosowanie w badaniach ludzi szczególnie narażonych zawodowo. Metody *in vitro*, ze względu na możliwość powikłań, stosowane są jedynie w przypadkach osób, u których stwierdzono silną niewydolność układu oddechowego prowadzącą do przewlekłych chorób płuc. Dlatego do badań mineralogicznych wybrano próbki tkanek płucnych z materiału sekcyjnego pobranego od osób, które nie były narażone zawodowo na zanieczyszczenia pyłowe (z wyjątkiem trzech pracowników kopalń) i nie chorowały na choroby układu oddechowego, a tym samym ich zgon nie był związany z chorobami układu oddechowego. Wszystkie te osoby zmarły na skutek wypadków komunikacyjnych lub innych nagłych przypadków niezwiązanych z chorobami przewlekłymi.

Próbki z materiału sekcyjnego były tak dobrane, aby badania pyłów w nich zawartych dostarczyły informacji o składzie tych pyłów oraz źródłach ich pochodzenia. Wykorzystanie preparatów sekcyjnych do badań naukowych nie wymaga w Polsce zgody Komisji Etyki Lekarskiej.

Próbki tkanek płucnych do badań mineralogicznych otrzymano od dwóch wyspecjalizowanych jednostek medycznych (firmy DiagnoMed oraz Samodzielnego Publicznego Szpitala Klinicznego w Zabrze), które zgodnie z obowiązującymi procedurami udostępniły materiał do analiz. Próbki miały metryczki z opisem zawierającym informacje o płci, wieku oraz krótką charakterystykę medyczną (tabela 3). Wszystkie próbki pobierane były ze strefy oddechowej prawego dolnego płata płucnego i nie zawierały komórek nowotworowych. Wielkość próbek oraz ich utrwalenie w roztworze



formaliny było zgodne z przepisami i normami obowiązującymi w stosunku do pobranego materiału sekcyjnego.

**Tabela 3.** Charakterystyka próbek tkanek płucnych pobranych do badań mineralogicznych

Numer próbki	Płeć	Wiek	Pałacy/ Niepałacy	Numer próbki	Płeć	Wiek	Pałacy/ Niepałacy
P1	K	50	N	P24	K	65	N
P2	M	62	N	P25	M	57	N
P4	K	75	N	P26	M	53	N kop.
P5	M	66	N	P27	M	30	P
P10	K	47	P	P28	K	18	P
P11	K	89	N	P29	K	81	N
P12	K	84	N	P30	K	82	N
P13	K	46	P	P31	M	54	P
P15	M	76	N	P32	M	50	P
P16	M	83	P	P33	M	38	N
P17	M	28	N	P34	M	40	P
P18	M	51	N	P35	K	71	P
P19	M	37	N	P36	M	74	P
P20	K	68	N	P37	M	87	P kop.
P21	K	54	N	P38	M	80	P
P22	M	81	P kop.	P39	M	82	N
P23	M	46	P	P40	M	68	N

Numeracja próbek jest zgodna z ich sukcesywnym otrzymywaniem; **K** — kobieta, **M** — mężczyzna, **P** — pałacy, **N** — niepałacy, **kop.** — były pracownik kopalni.

Łącznie do badań mineralogicznych pyłów osadzonych w płucach otrzymano 40 próbek. Sześć z nich, nieuwzględnionych w tabeli 3, zastosowano do wypracowania odpowiedniej metodyki analiz mineralogicznych i chemicznych, dlatego też nie były badane w takim zakresie, jak pozostałe próbki, i z tego powodu nie były brane pod uwagę w obliczeniach statystycznych. Pozostałe 34 próbki poddano badaniom mineralogicznym i chemicznym, z tego 13 próbek pochodziło od kobiet, a 21 od mężczyzn. Czternaście próbek pochodziło od osób pałacych, w tym 4 od kobiet oraz 10 od mężczyzn. Populacja próbna stanowiła przedział wiekowy od 18 do 89 lat. Średnia wieku w przypadku kobiet to 72 lata, a dla mężczyzn 55 lat. Średnia wieku dla populacji osób pałacych wynosiła 52 lata, a dla niepałacych 66 lat.

## 5.2. Metody badań

Próbki tkanki płucnej z materiału sekcyjnego suszono w temperaturze 37°C. Następnie sporządzono preparaty mikroskopowe dla mikroskopii elektronowej skaningowej i transmisyjnej.

### 5.2.1. Badania mikroskopowe

Spośród wszystkich próbek do analiz mikroskopowych wybrano te, których sucha masa była większa od 0,85 g. Wysuszone próbki tkanki płucnej delikatnie rozkruszono, a następnie naklejono na krążki węglowe, mocowane na specjalnych aluminiowych stolikach. Łącznie do szczegółowych analiz mikroskopowych wytypowano 12 próbek oznaczonych następująco: P21, P22, P23, P24, P26, P27, P28, P30, P31, P36, P37 i P39.

Preparaty do badań z zastosowaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) sporządzano bez usuwania składników organicznych. Postąpiono tak, aby jak najmniej ingerować w próbki pochodzące z materiału sekcyjnego. Dlatego do bezpośrednich obserwacji pod mikroskopem przygotowano preparaty, na które nie działano żadnymi substancjami chemicznymi, w obawie, że usuwanie substancji organicznej mogłoby spowodować rozpuszczenie niektórych faz mineralnych lub też wytrącenie się związków chemicznych w reakcjach rozpuszczonych składników tkanek z substancjami mineralnymi.

Przygotowane preparaty oglądano najpierw pod mikroskopem polaryzacyjnym OLYMPUS BX51, z użyciem światła odbitego oraz spolaryzowanego. Wyniki z przeglądu prób rejestrowano za pomocą kamery ColorViewIIIU (5 mln pikseli).

Po badaniach za pomocą mikroskopu optycznego przystąpiono do analiz z zastosowaniem skaningowej mikroskopii elektronowej. Próbki substancji mineralnej z tkanki płucnej badano w dwóch reżimach:

- środowiskowym (bez napylenia preparatów, przy ciśnieniu 0,3 Torra), z użyciem środowiskowego skaningowego mikroskopu elektronowego PHILIPS 30 XL z detektorem ESEM typu Sapphire oraz wyposażonego w detektor EDS (Wydział Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego); stosowano napięcie przyspieszające wiązki elektronów 15 keV oraz powiększenia od 200 do 6 400 razy;
- wysokopróżniowym (npylając preparaty cienką warstwą węgla), korzystając z mikroskopu Inspect F wyposażonego w działło Schottky'ego oraz detektory: SE, BSE, EDS, WDS (Instytut Metalurgii Żelaza im. Stanisława Staszica w Gliwicach); stosowano napięcie przyspieszające wiązki elektronów 15 keV i 20 keV oraz powiększenia od 1 000 do 120 000 razy.

W widmach EDS często widniał pik C, który pochodził z otoczenia organicznego analizowanych pojedynczych cząstek. Z tego względu preparaty przeznaczone do

analiz z zastosowaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) sporządzono po dokonaniu separacji rozkruszonego materiału w bromoformie. W ten sposób frakcja lekka zawierająca substancję organiczną została oddzielona od cięższej frakcji mineralnej, która po dokładnym wysuszeniu w temperaturze ok. 30°C została naniesiona na miedziane siateczki pokryte cienką błonką węglową (standardowo używane w analizach z zastosowaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej).

Badania z użyciem transmisyjnego mikroskopu elektronowego wyposażonego w detektor EDS były wykonywane w dwóch ośrodkach:

- w Instytucie Metalurgii Żelaza im. Stanisława Staszica w Gliwicach, na mikroskopie Jeol JEM- 2000FX, z zastosowaniem napięcia przyspieszającego wiązki pierwotnej 200 keV oraz
- w Instytucie Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego, z użyciem wysokorozdzielczego mikroskopu Jeol JEM-3010, stosując napięcie przyspieszające wiązki pierwotnej 300 keV.

### 5.2.2. Analizy chemiczne i oznaczenie substancji mineralnej

Próbki z materiału sekcyjnego pozostałego po sporządzeniu preparatów mikroskopowych ważono. Próbki, których sucha masa była większa od 0,8 g, przeznaczono do analiz chemicznych na zawartość krzemionki ( $\text{SiO}_2$ ).

Chemiczną analizę zawartości krzemionki wykonano dla 14 próbek oznaczonych numerami: P21, P22, P23, P24, P26, P27, P28, P30, P31, P35, P36, P37, P38, P39. Próbki roztwarzano w parownicach platynowych, dodając po 5 cm<sup>3</sup> kwasu azotowego cz.d.a. Otrzymany roztwór przelewano do kolb miarowych o pojemności 50 cm<sup>3</sup> i uzupełniano wodą zdemineralizowaną.

Zawartość krzemionki oznaczono metodą kolorymetryczną, posługując się spektrofotometrem DR/2000, HACH. Krzemionka i fosforany w warunkach kwasowych roztworu reagują z molibdenianem żelaza, tworząc żółte kwaśne kompleksy molibdenianu krzemu oraz molibdenianu fosforu. Do tak przygotowanego roztworu dodano kwas cytrynowy, który powoduje maskowanie kompleksu molibdenianu fosforu i umożliwia przeprowadzenie oznaczenia zawartości krzemionki przy długości fali 452 nm. Regulacji czułości pomiaru długości fali przez przyrząd dokonano na wzorcowym trójdłorku holmu. Zakres oznaczalności obejmował stężenia od 0 mg/dm<sup>3</sup> do 100 mg/dm<sup>3</sup>.

Zawartość substancji mineralnej oznaczono metodą wagową. Próbki spalano w piecu silitowym. Spopielenie prowadzono stopniowo, co 1 godz. podnosząc temperaturę o 100°C, aż do 525°C. Po jej osiągnięciu proces kontynuowano, aż do całkowitego spopielenia próbek. Tak przygotowany materiał ponownie ważono, a z różnicy masy suchej tkanki przed spalaniem i masy popiołu obliczono procentową zawartość substancji mineralnej (tabela 6).

Próby po spopieleniu przeznaczono do analiz chemicznych na zawartość wybranych pierwiastków biogennych i metali ciężkich, takich jak: sód, potas, wapń, magnez, fosfor, mangan, żelazo, glin, stront, cynk, bar, miedź, ołów i kadm. Wszystkie 34 próbki roztwarzano w parownicach platynowych, zadając ok. 5 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu fluorowodorowego cz.d.a., a następnie po odparowaniu do sucha dodawano 5 cm<sup>3</sup> kwasu solnego cz.d.a. Całkowicie rozтворzone próbki przenoszono do kolb miarowych o pojemności 10 cm<sup>3</sup> i uzupełniano wodą zdemineralizowaną.

Analizy chemiczne wybranych pierwiastków biogennych i metali ciężkich wykonano metodą plazmowej spektrometrii atomowej (ICP-AES), stosując spektrofotometr ICP JI 50p. Parametry pomiaru zamieszczono w tabeli 4.

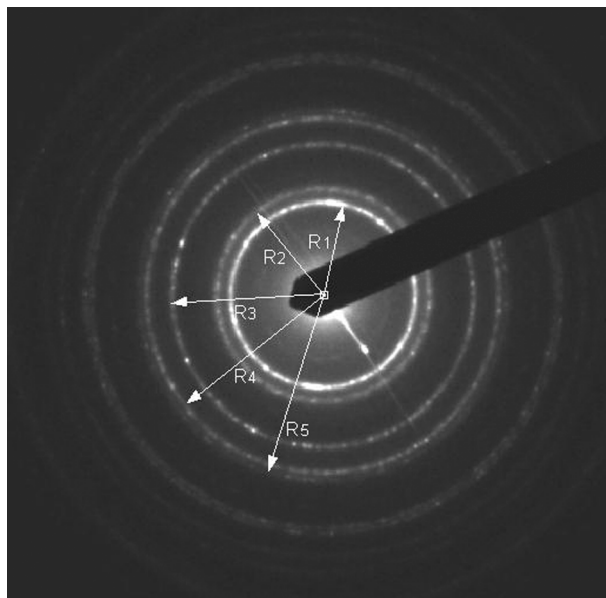
**Tabela 4.** Parametry zastosowane w analizie chemicznej za pomocą ICP-AES

Pierwiastek	Długość fali [nm]	Czas ekspozycji [s]	Granica oznaczalności [µg/cm <sup>3</sup> ]
Bar	455,403	3	0,002
Cynk	213,856	3	0,022
Fosfor	178,287	5	0,318
Glin	167,080	5	0,268
Kadm	226,502	3	0,012
Magnez	279,079	3	0,151
Mangan	257,610	3	0,002
Miedź	324,754	5	0,010
Ołów	220,353	3	0,107
Potas	766,490	5	0,680
Sód	589,592	5	0,126
Stront	421,552	3	0,0005
Wapń	422,673	3	0,047
Żelazo	238,204	3	0,039

### 5.2.3. Metody identyfikacji faz mineralnych z zastosowaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM)

Strukturę poszczególnych cząstek pyłów mineralnych zdeponowanych w płucach analizowano z użyciem transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM), stosując technikę selektywnej dyfrakcji elektronów SAED (*Selected Area Electron Diffraction*) oraz określając skład chemiczny cząstek metodą EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*).

Wyznaczanie odległości międzypłaszczyznowej  $d_{hkl}$  obrazów dyfrakcyjnych cząstek mineralnych wykonywano dwiema metodami.



Fot. 1. Elektronowy obraz dyfrakcyjny wzorca złota

Pierwsza z metod polegała na określeniu wartości  $d_{hkl}$  za pomocą programu GATAN (*Digital Micrograph TM*, wersja 3.10.0 dla GMS 1.5.0 — 2003). W metodzie tej korzystano z oprogramowania, które na podstawie wykonanej analizy wzorca złota (fot. 1) wylicza stałą mikroskopu, a następnie zachowując parametry mikrodyfrakcji oblicza odległości międzypłaszczyznowe  $d_{hkl}$  w badanej cząstce ze wzoru:

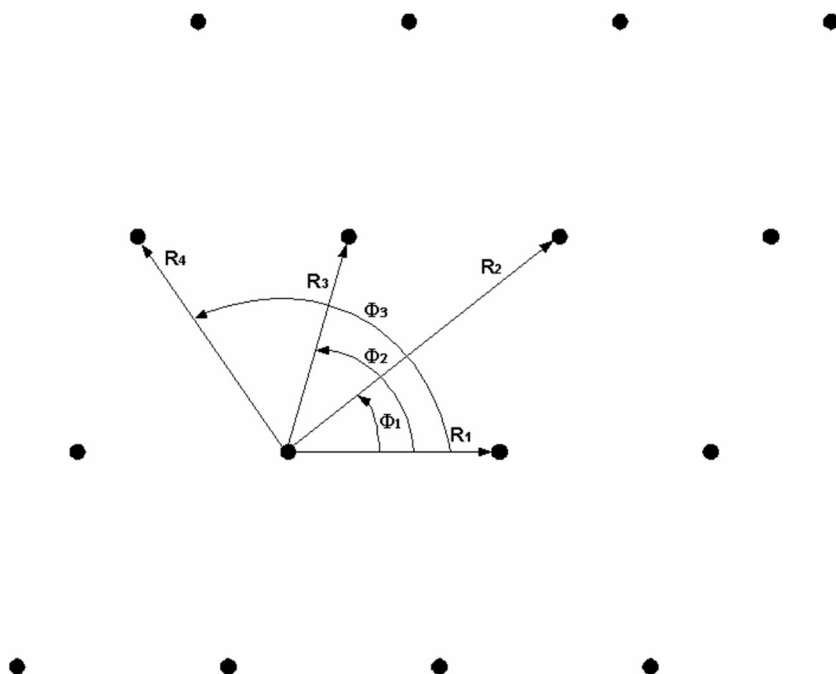
$$d = \frac{C}{R},$$

gdzie:

- $R$  — odległość między poszczególnymi refleksami lub prążkami na obrazie dyfrakcyjnym badanej cząstki,
- $C$  — stała mikroskopu wyznaczona ze wzorca złota,
- $d$  — odległość międzypłaszczyznowa w badanej cząstce krystalicznej.

Obliczone wartości  $d_{hkl}$  porównywano z wzorcami minerałów najlepiej pasującymi do danych eksperymentalnych. Korzystano z bazy wzorców strukturalnych ICDD PDF-2 2003 (*The International Centre for Diffraction Data Powder Diffraction File*), (FABER, FAWCET, 2002), która zawiera dane struktur nie tylko minerałów, ale także wielu substancji organicznych i syntetycznych.

W drugiej metodzie wyznaczania parametrów struktur krystalicznych pojedynczych cząstek korzystano z oprogramowania Eldyf, opracowanego przez dr. Marka Gigla z Instytutu Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego. Program ten na podstawie wprowadzonych parametrów komórek elementarnych wzorcowych minerałów (tabela 5) dokonuje najlepszego ich dopasowania z danymi eksperymentalnymi, uzyskanymi w trakcie badań mikrodyfrakcyjnych z użyciem transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Program wykonuje obliczenia poszczególnych wartości  $d_{hkl}$  po wprowadzeniu zmierzonych odległości  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  i  $R_4$  oraz kątów  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$  i  $\Phi_3$ , uzyskanych na zmierzonych mikrodyfraktogramach (ryc. 3).



**Ryc. 3.** Schemat pomiaru odległości  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  oraz kątów  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$ ,  $\Phi_3$  na mikrodyfraktogramach

Dane wzorcowe minerałów (tabela 5) wykorzystano w programie Eldyf. Uzyskane wyniki w celu sprawdzenia porównywano także z wzorcami minerałów zawartych w bazie ICDD.

**Tabela 5.** Wzorce danych dyfraktometrycznych ( $d_{hkl}$ ) zestawione na podstawie bazy danych American Mineralogist Crystal Structure Database, dostępnej na stronie <http://ruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php> [data dostępu: 1.01.2010—30.09.2012]

Nazwa minerału	Kod_amcsd	Źródło
Albit	0000536	PREWITT i in., 1976
Anhydryt	0005117	HAWTHORNE, FERGUSON, 1975
Ankeryt	0001273	REEDER, DOLLASE, 1989
Apatyt (CaOH)	0001260	HUGHES i in., 1989
Aragonit	0000236	DAL NEGRO, UNGARETTI, 1971
Baryt	0000163	COLVILLE, STAUDHAMMER, 1967
Bassanit	0006909	BALLIRANO i in., 2001
Biotyt	0000478	TAKEDA, ROSS, 1975
Brushit	0008880	SCHOFIELD i in., 2004
Crystobalit	0001629	DOWNS, PALMER, 1994
Dolomit	0000086	STEINFINK, SANS, 1959
Dolomit	0000108	GRAF, 1961
Ferrihydrit	0012028	JANSEN i in., 2002
Gips	0001807	SCHOFIELD i in., 1996
Goethyt	0002226	GUALTIERI, VENTURELLI, 1999
Halit	0000641	FINGER, KING, 1978
Hematyt	0000143	BLAKE i in., 1966
Illit	0005015	DRITS, 2010
Kalcyt Mg-biogeniczny	0001327	PAQUETTE, REEDER, 1990
Kalcyt	0000098	GRAF, 1961
Kaolinit	0012232	BISH, VON DREELE, 1989
Kwarc	0000789	LEVIEN i in., 1980
Maghemit	0007898	PECHARROMAN i in., 1995
Magnetyt	0000945	WECHSLER i in., 1984
Magnesioferryt	0001484	O'NEILL i in. 1992
Magnezyt	0000099	GRAF, 1961
Mikroklin	0000194	BAILEY, 1969
Muskowit	0000854	RICHARDSON, RICHARDSON, 1982
Ortoklaz	0000166	COLVILLE, RIBBE, 1968
Sylwin	1011127	OTT, 1926
Syderyt	0000101	GRAF, 1961
Weddelit	0000777	TAZZOLI, DOMENEGHETTI, 1980
Whewellit	0000776	TAZZOLI, DOMENEGHETTI, 1980
Wustyt	0002758	FJELLVAG i in., 2002

#### 5.2.4. Analiza ziarnowa i obliczenia statystyczne

Analizę ziarnową pojedynczych cząstek mineralnych osadzonych w tkance płucnej przeprowadzono, wyznaczając ich średnicę zastępczą. W tym celu dokonano pomiaru każdej cząstki w dwóch kierunkach, korzystając ze zdjęć z mikroskopów elektronowych zapisywanych w formatach *tiff* oraz programu Visio Drawing 2000 (firmy Microsoft), który jest pomocny w dokonywaniu dokładnych pomiarów uwzględniających skalę i zastosowane powiększenia. Mierzono najdłuższe wymiary długości i szerokości poszczególnych pojedynczych cząstek mineralnych, zgodnie z procedurami zaproponowanymi przez A. TONDERĘ (2009). Uzyskane wyniki zapisywano w arkuszach kalkulacyjnych Excel, by następnie wyznaczać średnicę zastępczą pojedynczych cząstek, zgodnie ze wzorem (RIETMEIJER, JANECEK, 1997):

$$c = \sqrt{\frac{a^2 + b^2}{2}},$$

gdzie:

$c$  — średnica zastępcza cząstki,  
 $a, b$  — odpowiednio, najdłuższe wymiary długości i szerokości pojedynczych cząstek.

Metoda ta pozwala na porównywanie wielkości cząstek pyłów zawieszonych i umożliwia przeliczenie ich procentowej zawartości w próbce.

Ponadto wyznaczono udział procentowy poszczególnych składników mineralnych, stosując metodę przeliczenia wg wzoru (RATAJCZAK i in., 1998; TONDERA, 2009):

$$P = \frac{m}{n} \cdot 100\% \pm u_{\alpha} \sqrt{\frac{\frac{m}{n} \left(1 - \frac{m}{n}\right)}{n} \cdot 100\%};$$

gdzie:

$P$  — udział objętościowy danego składnika mineralnego,  
 $m$  — suma długości średnic zastępczych cząstek określonego składnika mineralnego [ $\mu\text{m}$ ],  
 $n$  — suma długości średnic zastępczych wszystkich pomierzonych w całej populacji próbnej cząstek [ $\mu\text{m}$ ],  
 $u_{\alpha}$  — wartość krytyczna dystrybucji standaryzowanego rozkładu normalnego dla przyjętego poziomu ufności  $1 - \alpha$  ( $\alpha$  — współczynnik istotności określający prawdopodobieństwo, że zmienna standaryzowanego rozkładu normalnego jest większa niż wartość krytyczna).

Udział objętościowy (zawartość procentową) poszczególnych składników mineralnych osadzonych w tkance płucnej obliczano na podstawie analiz pojedynczych cząstek analizowanych w 12 przygotowanych do badań SEM próbkach tkanki płucnej oznaczonych symbolami: P21, P22, P23, P24, P26, P27, P28, P30, P31, P36, P37, P39. Na podstawie otrzymanych wyników analitycznych scharakteryzowano populację próbną w zależności od koncentracji (ilości) i zmienności występowania oznaczanych składników.



Dla wartości średnich koncentracji wyznaczono przedziały ufności na poziomie prawdopodobieństwa  $p = 0,95$  i poziomie istotności  $0,05$ . Zmienność występowania substancji mineralnej, zawartości wybranych pierwiastków chemicznych i zawartość krzemionki w badanej populacji próbnej analizowano, stosując funkcje statystyczne dostępne w programie Excel.

W obliczeniach statystycznych korzystano z wyznaczenia następujących funkcji:

- wartości minimalnej  $x_{\min.}$ ,
- wartości maksymalnej  $x_{\max.}$ ,
- średniej arytmetycznej  $\bar{x}$ ,
- odchylenia standardowego  $S$ ,
- przedziału ufności,
- mediany  $m_e$ .

Ponadto obliczono współczynnik zmienności  $V$  (zwany też względnym odchyleniem standardowym), wyrażony w procentach, korzystając ze wzoru:

$$V = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100\% .$$

## 6. Wyniki badań

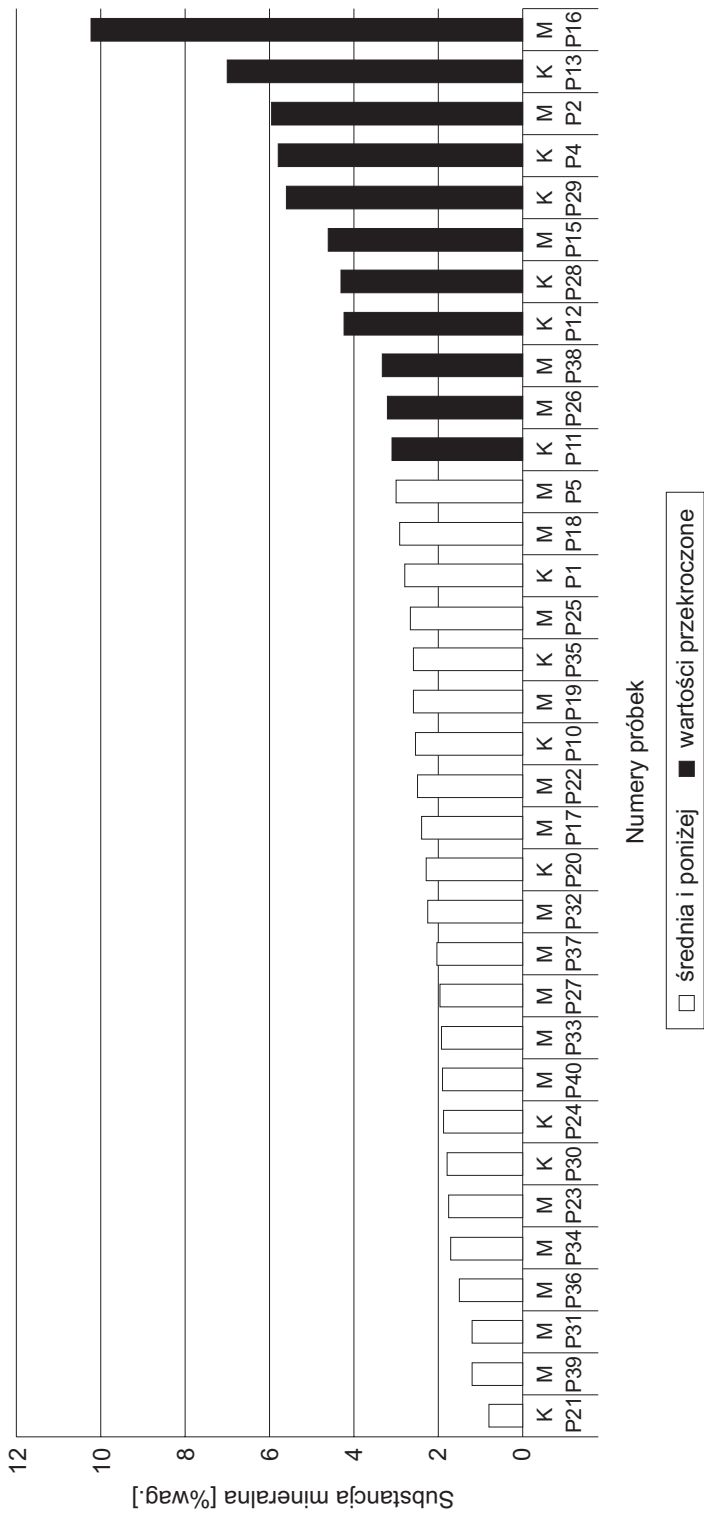
### 6.1. Ilość substancji mineralnej w tkance płucnej

Substancja mineralna podkoncentrowana po spopieleniu próbek składa się z pyłów osadzonych w tkance płucnej podczas oddychania, autogenicznej substancji mineralnej, która wykryła się w płucach, oraz metali wchodzących w skład substancji organicznej (wbudowanych w strukturę tkanki, np. białek). Masa uzyskanych popiołów mieści się w przedziale od 0,00157 g do 0,06774 g.

**Tabela 6.** Zestawienie zawartości substancji mineralnej SM [%wag.] w próbkach tkanki płucnej, obliczonej ze stosunku masy spopielenionej tkanki płucnej MP [g] do masy suchej tkanki płucnej MSP [g]

Numer próbki	MSP	MP	SM	Numer próbki	MSP	MP	SM
P1	0,18531	0,00530	2,86	P24	2,12926	0,03790	1,78
P2	0,20980	0,01253	<b>5,97</b>	P25	0,49412	0,01344	2,72
P4	0,17261	0,01010	<b>5,85</b>	P26	1,04727	0,03446	<b>3,29</b>
P5	0,12877	0,00389	3,02	P27	1,66159	0,03257	1,96
P10	0,34835	0,00927	2,66	P28	1,56082	0,06774	<b>4,34</b>
P11	0,16900	0,00544	<b>3,22</b>	P29	0,48707	0,02645	<b>5,43</b>
P12	0,14063	0,00599	<b>4,26</b>	P30	1,38953	0,02376	1,71
P13	0,20896	0,01463	<b>7,00</b>	P31	1,27418	0,01440	1,13
P15	0,23808	0,01133	<b>4,76</b>	P32	0,51125	0,01181	2,31
P16	0,40556	0,04185	<b>10,32</b>	P33	0,15337	0,00281	1,83
P17	0,17818	0,00440	2,47	P34	0,10103	0,00157	1,55
P18	0,17383	0,00506	2,91	P35	1,04505	0,02811	2,69
P19	0,47970	0,01290	2,69	P36	1,24185	0,01751	1,41
P20	0,17375	0,00410	2,36	P37	1,08202	0,02218	2,05
P21	1,17450	0,00963	0,82	P38	1,45678	0,04837	<b>3,32</b>
P22	0,85105	0,02213	2,60	P39	1,07585	0,01205	1,12
P23	1,33703	0,02260	1,69	P40	0,56153	0,01011	1,80

Pogrubioną czcionką zaznaczono próbki, w których zawartość substancji mineralnej przekracza średnią arytmetyczną całej populacji.



**Ryc. 4.** Ilość substancji mineralnej (SM) w 34 próbkach tkanki płucnej osób z konurbacji katowickiej uszeregowana od najniższej do najwyższej wartości  
Próbki zawierające substancję mineralną powyżej średniej (3,11 %wag.) zaznaczono kolorem czarnym; **K** — kobieta, **M** — mężczyzna

Ilość substancji mineralnej w analizowanych 34 próbkach tkanki płucnej zawiera się w przedziale od 0,82 %wag. do 10,32 %wag. (tabela 6), (ryc. 4). Średnia wartość dla całej populacji wynosi  $3,11 \pm 0,66$  %wag. ( $S$  1,96). W 32% próbek ilość substancji mineralnej w tkance płucnej jest większa niż wyliczona średnia (tabela 6).

W tabeli 7 zestawiono wyniki średniej zawartości substancji mineralnej w tkankach płuc kobiet, mężczyzn oraz osób palących i niepalących. Różnice w średniej ilości substancji mineralnej między kobietami i mężczyznami oraz palącymi i niepalącymi nie są istotnie duże, uwzględniając odchylenie od średniej (tabela 7).

**Tabela 7.** Zestawienie ilości substancji mineralnej w tkance płucnej [%wag.] kobiet, mężczyzn oraz osób palących i niepalących

Substancja mineralna	Cała populacja	Kobiety	Mężczyźni	Palący	Niepalący
$x_{\min.}$	0,82	0,82	1,12	1,13	0,82
$x_{\max}$	10,32	7,00	10,32	10,32	5,97
$\bar{x}$	<b><math>3,11 \pm 0,66</math></b>	<b><math>3,46 \pm 0,98</math></b>	<b><math>2,90 \pm 0,88</math></b>	<b><math>3,22 \pm 1,33</math></b>	<b><math>3,04 \pm 0,66</math></b>
$S$	1,96	1,81	2,06	2,53	1,50
$V$ [%]	<b>63</b>	<b>52</b>	<b>71</b>	<b>79</b>	<b>49</b>
$n$	34	13	21	14	20
$m_e$	2,69	2,86	2,47	2,46	2,79

Współczynnik zmienności  $V$  jest najwyższy w przypadku osób palących i mężczyzn (tabela 7).

Średnia ilości substancji mineralnej w tkance płucnej palących jest zaledwie o 0,18 %wag. wyższa od średniej zawartości substancji mineralnej w tkance płucnej niepalących, jednak zróżnicowanie między wartością minimalną i maksymalną jest dużo wyższe w tkankach osób palących i wynosi ok. 9 %wag, a w tkankach osób niepalących — ok. 5 %wag.

Całą populację próbną podzielono na cztery przedziały wiekowe, tak aby można było dokonać obliczeń statystycznych oraz aby liczba próbek w poszczególnych przedziałach wiekowych była podobna. Pierwszą grupę stanowiły osoby, których wiek nie przekraczał 40 lat (6 próbek). Do drugiej grupy włączono osoby w przedziale od 40 lat do 60 lat włącznie (10 próbek). Grupę trzecią utworzono dla osób powyżej 60 lat i jednocześnie poniżej 80 lat (9 próbek). Czwartą grupę stanowiły osoby powyżej 80. roku życia (9 próbek). W tabeli 8 zestawiono zawartość substancji mineralnej w tkance płucnej osób z opisanych przedziałów wiekowych.

Średnia zawartość substancji mineralnej jest najniższa w grupie osób do 40. roku życia, natomiast najwyższa — w grupie osób po 80. roku życia (tabela 8). Minimalne zawartości substancji mineralnej nie wykazują zależności wiekowej.

Współczynnik zmienności jest najniższy dla przedziału wiekowego poniżej 40 lat (41%), a najwyższy (74%) — dla przedziału wiekowego powyżej 80 lat.

Najwięcej substancji mineralnej (10,32 %wag.) stwierdzono w tkance płucnej palącego 83-letniego mężczyzny, a najmniej (0,82 %wag.) — w tkance płucnej

**Tabela 8.** Zestawienie ilości substancji mineralnej w tkankach płuc w przedziałach wiekowych populacji próbnej [%wag.]

Substancja mineralna	Przedziały wiekowe [lata]			
	≤ 40	40—60	60—80	80 ≥
$x_{\min.}$	1,55	0,82	1,41	1,12
$x_{\max}$	4,34	7,00	5,97	10,32
$\bar{x}$	<b>2,47 ±0,81</b>	<b>2,74 ±1,05</b>	<b>3,29 ±1,16</b>	<b>3,78 ±1,82</b>
$S$	1,01	1,70	1,78	2,78
$V [\%]$	<b>41</b>	<b>62</b>	<b>54</b>	<b>74</b>
$n$	6	10	9	9
$m_e$	2,22	2,69	2,69	3,22

54-letniej niepalącej kobiety. Wśród mężczyzn najniższą zawartość substancji mineralnej (1,12 %wag.) obserwowano w przypadku niepalącego 82-letniego mężczyzny. Mimo podobnego wieku mężczyzn (83 i 82 lata) z największą i najmniejszą ilością substancji mineralnej, różnica w jej zawartości wynosi aż 9,2 %wag. na korzyść osoby niepalącej. Jeśli chodzi o kobiety, to najwyższą zawartość (7,00 %wag.) substancji mineralnej w tkankach płucnych stwierdzono u 46-letniej palącej (tabela 9).

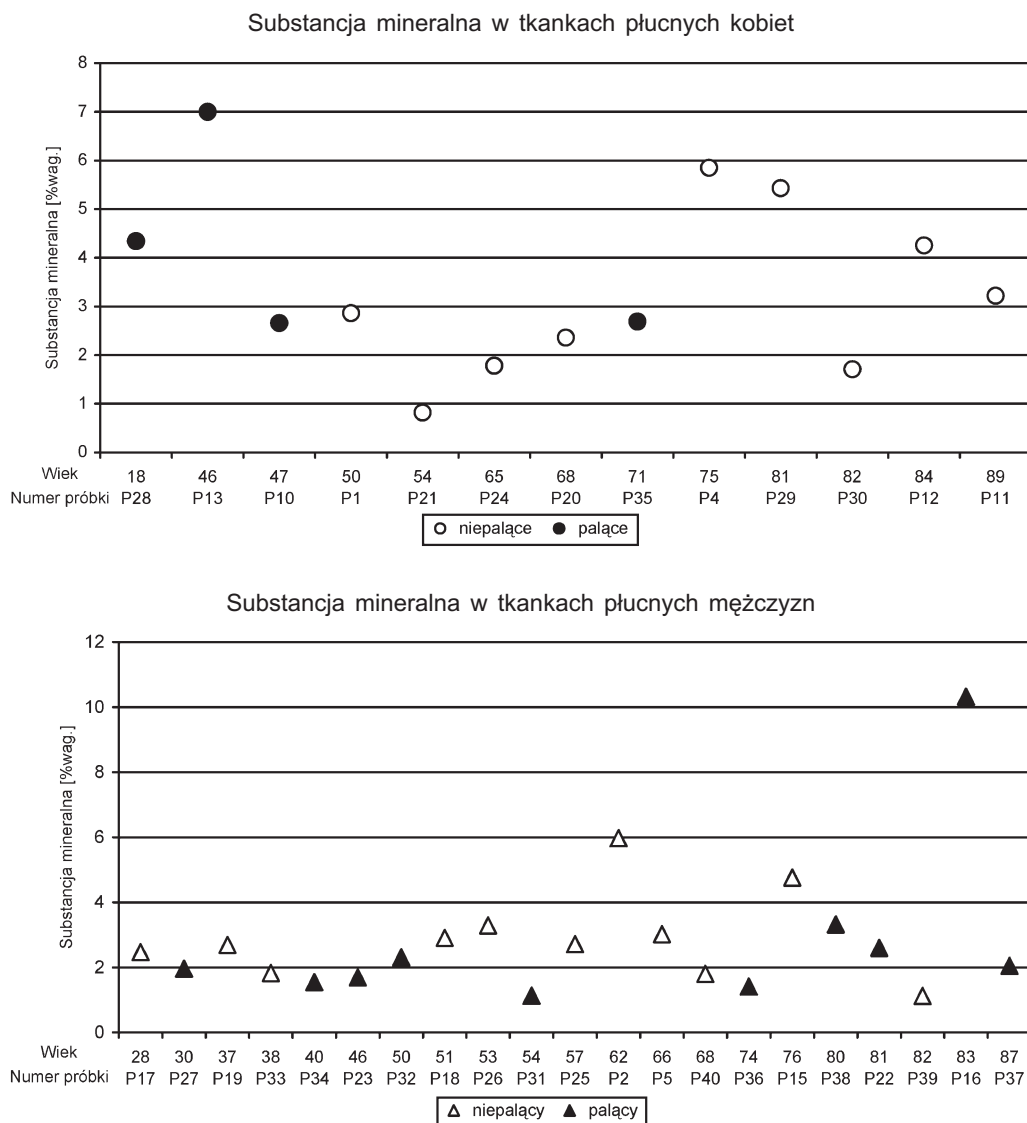
**Tabela 9.** Zestawienie zawartości substancji mineralnej w tkankach płuc uwzględniające płeć i nałóg palenia. Dane w tabeli uszeregowano według wieku z podziałem na osoby niepalące i palące

Płeć	Wiek	Niepalący/ Palący	SM	Numer próbki	Płeć	Wiek	Niepalący/ Palący	SM	Numer próbki
K	50	N	2,86	P1	M	53	N	3,29	P26
K	54	N	0,82	P21	M	57	N	2,72	P25
K	65	N	1,78	P24	M	62	N	5,97	P2
K	68	N	2,36	P20	M	66	N	3,02	P5
K	75	N	5,85	P4	M	68	N	1,80	P40
K	81	N	5,43	P29	M	76	N	4,76	P15
K	82	N	1,71	P30	M	82	N	1,12	P39
K	84	N	4,26	P12	M	30	P	1,96	P27
K	89	N	3,22	P11	M	40	P	1,55	P34
K	18	P	4,34	P28	M	46	P	1,69	P23
K	46	P	7,00	P13	M	50	P	2,31	P32
K	47	P	2,66	P10	M	54	P	1,13	P31
K	71	P	2,69	P35	M	74	P	1,41	P36
M	28	N	2,47	P17	M	80	P	3,32	P38
M	37	N	2,69	P19	M	81	P	2,60	P22
M	38	N	1,83	P33	M	83	P	10,32	P16
M	51	N	2,91	P18	M	87	P	2,05	P37

**K** — kobieta, **M** — mężczyzna, **P** — palący, **N** — niepalący.

Z wykresu na ryc. 5 wynika, że nie ma prostej zależności między wiekiem osób i nałogiem palenia a ilością substancji mineralnej w tkankach ich płuc. W przypadku nałogu palenia niewiadomą jest liczba wypalanych dziennie papierosów i długość trwania nałogu, a także wiek rozpoczęcia nałogowego palenia papierosów.

Uzyskane wyniki ilości substancji mineralnej w tkankach płucnych kobiet i mężczyzn wykazują dość dużą zmienność, szczególnie uwydatniającą się w przypadku najstarszych osób, dla których współczynnik zmienności wynosi 74%, a przedziały ufności dla średnich wartości substancji mineralnej rosną w poszczególnych przedziałach wiekowych (tabela 8).

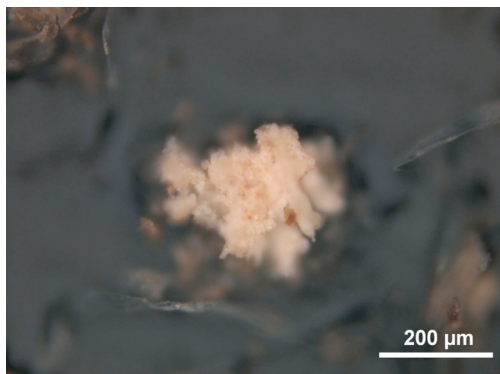


**Ryc. 5.** Wykresy zawartości substancji mineralnej w tkankach płucnych kobiet i mężczyzn

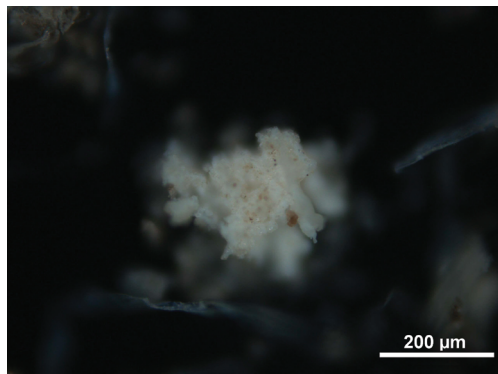
## 6.2. Badania mineralogiczne

Substancja mineralna w badanych próbkach tworzy agregaty wieloziarniste (fot. 2). Ich barwy są najczęściej białe i jasno różowe.

a)

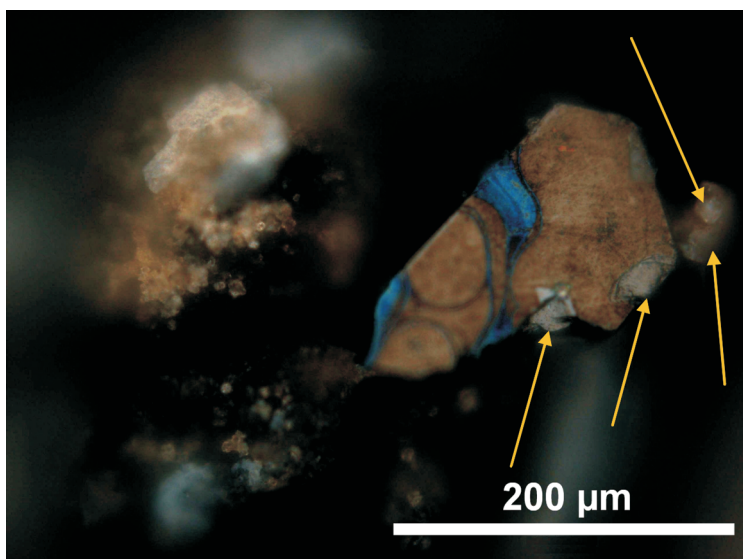


b)



**Fot. 2.** Agregat wieloziarnisty substancji mineralnej w próbce P30 widziany pod optycznym mikroskopem polaryzacyjnym: w świetle odbitym (a), w świetle spolaryzowanym przy skrzyżowanych polaryzatorach (b)

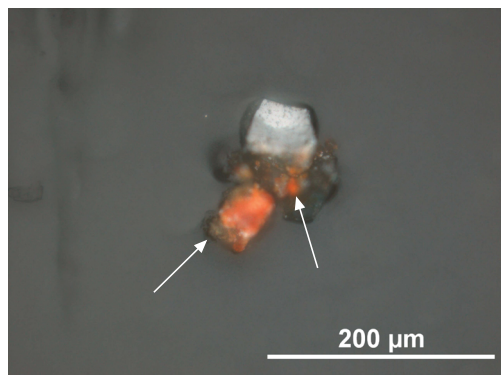
Obserwowane pod mikroskopem optycznym wysuszone tkanki płucne czasami zawierają zmineralizowane, ostrokrawędziste cząstki substancji mineralnej (fot. 3).



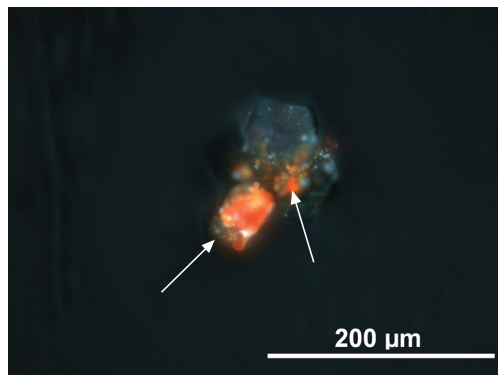
**Fot. 3.** Fragment tkanki płucnej zawierającej ostrokrawędzistą substancję mineralną (zaznaczoną strzałkami)  
Światło odbite (próbka P21)

Zauważalne są również agregaty, których barwa pomarańczowo-brunatna może wskazywać na pyły zawierające w swoim składzie utlenione żelazo (fot. 4a i b).

a)



b)



**Fot. 4.** Czastki zawierające najprawdopodobniej utlenione Fe (zaznaczone strzałkami) widziane: w świetle odbitym (próbka P23) (a); w świetle spolaryzowanym (próbka P23) (b)

Analizy z zastosowaniem mikroskopu optycznego nie pozwalają w jednoznaczny sposób rozstrzygnąć, czy widoczna mineralizacja tkanki jest autogeniczna, czy też zawiera czastki, które przedostały się do płuc w trakcie oddychania. Dopiero obserwacje z użyciem SEM pojedynczych kryształów o rozmiarach poniżej kilku mikrometrów oraz analizy składu chemicznego za pomocą EDS pozwalają na szczegółowe badania jawnej substancji mineralnej zawartej w tkance płucnej i określenie jej genezy.

Pomiar rozmiarów pojedynczych czastek substancji mineralnej umożliwił obliczenie ich średnicy zastępczej. Następnie, dodając średnice zastępcze poszczególnych czastek, wyznaczono ich objętościowy udział procentowy ze stosunku obliczonych sum do sumy średnic zastępczych wszystkich pomierzonych czastek.

Na podstawie dokonanych obliczeń i identyfikacji mineralogicznej wyróżniono piętnaście grup składników mineralnych w tkance płucnej (tabela 10) podzielonych na:

1. **Składniki główne.** Ich średnia ilość w całej badanej populacji wynosi ponad 15 %obj. Wyodrębniono dwie grupy składników głównych:
  - węglany (węglany wapnia oraz węglany wapnia i magnezu);
  - glinokrzemiany i krzemiany (skalenie, substancje szkliste, mullit, minerały ilaste, pirokseny, amfibole).
2. **Składniki podrzędne.** Ich średnia zawartość mieści się w przedziale od 3 %obj. do 15 %obj. Pośród nich wyróżniono trzy grupy faz mineralnych:
  - krzemionka (fazy amorficzne oraz krystaliczne<sup>2</sup>);

<sup>2</sup> Na potrzeby niniejszej pracy krystaliczne fazy krzemionki wyłączono z gromady krzemianów.



**Tabela 10.** Zestawienie faz mineralnych [%obj.] występujących w tkance płucnej mieszkańców konurbacji katowickiej

Pleć, wiek	K 18	K 54	K 65	K 82	M 30	M 46	M 53	M 54	M 74	M 81	M 82	M 87	Całość
Pałac/Niepałac	P	N	N	N	P	P	N	P	P	P	N	P	
Numer próbki	P28	P21	P24	P30	P27	P23	P26	P31	P36	P22	P39	P37	
Węgłany (Ca oraz Ca z Mg)	5,48	36,05	41,57	64,62	21,06	18,65	21,09	28,50	29,20	38,29	40,09	43,59	31,94
Krzemiany i glinokrzemiany (skalenie, minerały ilaste, mullit itp.)	33,82	21,08	18,08	12,43	20,72	20,65	19,81	22,17	19,64	17,82	16,17	12,34	18,83
Krzemionka (forma amorficzna i krystaliczna)	5,83	6,53	11,41	3,23	11,64	12,77	16,80	13,85	12,55	8,52	8,16	6,54	10,44
Tlenki i wodorotlenki żelaza	30,02	15,03	11,29	4,90	15,66	13,06	17,34	13,32	10,63	8,75	7,67	5,14	12,24
Chlorki (halit i sylwin)	8,73	8,71	5,87	1,94	8,92	6,82	5,83	6,61	6,38	5,44	4,81	3,89	6,96
Żelazo metaliczne	1,97	3,47	2,42	0,57	1,61	3,96	2,48	1,90	1,57	2,32	1,49	2,41	2,24
Stopy metali (stal, Cu, Zn, Fe)	n.s.	2,22	2,85	n.s.	2,93	4,11	2,43	1,64	3,79	1,25	3,02	3,21	2,27
Siarczki (Zn, Pb, Fe)	1,74	2,42	2,70	3,26	3,30	1,58	3,49	1,38	3,11	2,20	3,90	5,37	2,65
Inne tlenki proste (Ti, Zn, Cr, Al, Zr)	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	1,23	2,81	2,18	1,34	0,55	6,98	3,94	5,50	2,21
Spinele (Fe, Al, Mn, Zn)	3,66	1,00	1,23	n.s.	1,45	4,20	4,01	1,77	3,97	3,04	3,79	3,21	2,56
Siarczany Ca	5,01	n.s.	n.s.	n.s.	3,61	3,17	n.s.	2,08	3,02	2,82	n.s.	2,36	2,03
Siarczany Ba (baryt)	2,32	1,05	1,08	0,78	1,03	1,40	1,47	0,67	2,08	1,02	2,78	4,60	1,47
Fosforan Ca	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	2,76	1,25	n.s.	1,29	n.s.	n.s.	2,04	1,45	0,90
Fosforany REE i itru	n.s.	n.s.	n.s.	0,94	n.s.	0,38	n.s.	0,35	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	0,16
Inne cząstki zawierające Cd, Cu, Ni, Ag, Au, Zn	1,43	2,43	1,50	7,32	4,08	5,21	3,07	3,12	3,52	1,55	2,13	0,38	3,11
S u m a	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

n.s. — nie stwierdzono, K — kobieta, M — mężczyzna, P — pałac, N — niepałac.

- tlenki i wodorotlenki żelaza (hematyt, magnetyt<sup>3</sup>, magnesioferryt<sup>3</sup>, franklinit<sup>3</sup>, goethyt, ferrihydrit oraz kuliste formy tlenków żelaza);
- chlorki (halit oraz sylwin).

3. **Składniki akcesoryczne.** Występują w ilości poniżej 3 %obj. Należą do nich:

- metaliczne żelazo;
- stopy metali (stopy Cu, Zn, Fe, Ni, Cr);
- siarczki (Pb, Zn, Fe);
- siarczany (siarczan baru — baryt oraz siarczan wapnia w postaci gipsu i/lub anhydrytu);
- inne tlenki (tlenki zawierające: Ti, Zn, Cr, Pb, Al, Zr) oraz spinele (magnesioferryt, franklinit);
- fosforany (fosforan wapnia, fosforany REE oraz fosforan Y);
- inne cząstki (występujące w postaci agregatów wielofazowych lub o nieokreślonych strukturach zawierające takie pierwiastki, jak: Cd, Cu, Zn, Ag, Au, Ni).

## 6.2.1. Składniki główne

### 6.2.1.1. Węglany

Podstawowymi składnikami występującymi we wszystkich analizowanych próbkach były węglany wapnia oraz wapnia i magnezu. Obserwowano je zarówno w analizach SEM (fot. 5—7), jak i TEM (fot. 8—9).

Cząstki te występowały zazwyczaj w postaci wieloziarnistych agregatów o wielkości w przedziale od 0,5  $\mu\text{m}$  do 7  $\mu\text{m}$  (fot. 5).

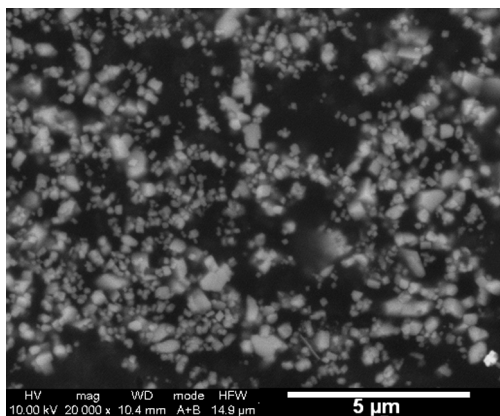
Pojedyncze kryształy o rozmiarach od 0,22  $\mu\text{m}$  do 5,05  $\mu\text{m}$  miały gładkie powierzchnie, a ich brzegi były ostrokrawędziste (fot. 6). Średnia wielkość cząstek węglanowych we wszystkich analizowanych próbkach wynosiła  $1,42 \pm 0,06 \mu\text{m}$  (tabela 11).

Zawartość cząstek o składzie węglanów wapnia oraz wapnia i magnezu mieści się w przedziale od 5,48 %obj. do 64,62 %obj. Średnia zawartość wynosi ok. 32 %obj. (tabele 10—11). Zawartość węglanów w poszczególnych próbkach i ich rozmiary zestawiono w tabeli 11.

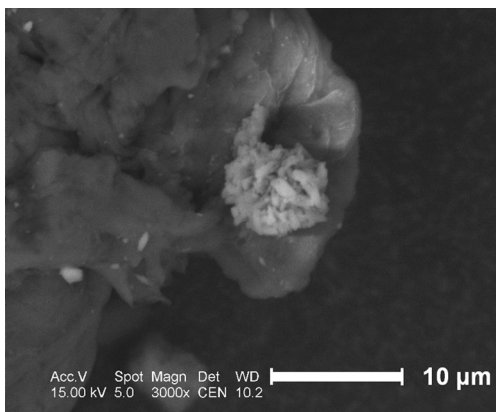
---

<sup>3</sup> Magnetyt, mimo że jest spinelem, z uwagi na jego ilość omówiono w grupie składników podrzędnych łącznie z innymi tlenkami żelaza, natomiast spinele magnesioferryt i franklinit ze względu na ich niewielką ilość zostały zaprezentowane w opisie składników akcesorycznych razem z innymi tlenkami.

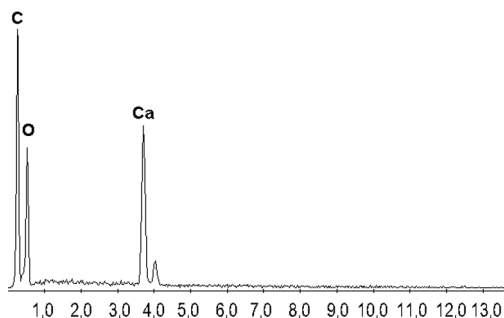
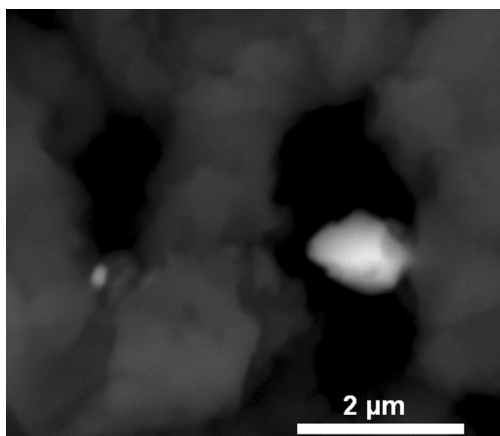
a)



b)



**Fot. 5.** Fotografie agregatów wieloziarnistych węglanów wapnia wykonane techniką BSE z użyciem SEM w próbkach: P30 (a) i P31 (b)



**Fot. 6.** Fotografia kryształu węglanu wapnia wykonana w technice BSE, z użyciem SEM, oraz widmo EDS, próbka P22

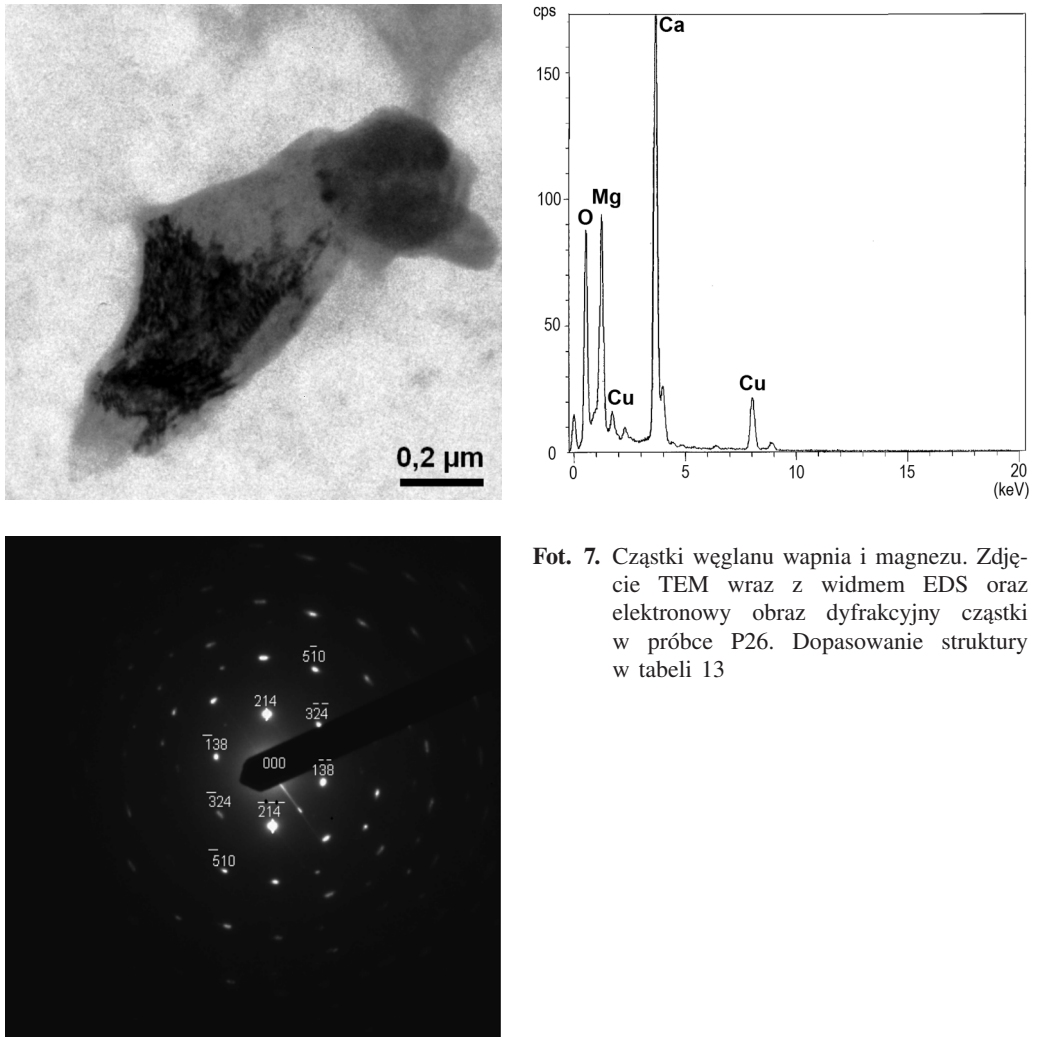
Najniższa zawartość węglanów (5,48 %obj.) występowała w tkance płuc najmłodszej kobiety, która była osobą palącą. Najwyższą zawartość węglanów, liczącą 64,62 %obj., stwierdzono w tkance najstarszej kobiety, która nie paliła papierosów. Najniższą ilość węglanów w populacji mężczyzn, stanowiącą 18,65 %obj., obserwowano w przypadku palącej osoby w średnim wieku, a najwyższą (43,59 %obj.) u najstarszej osoby palącej.

Średnia zawartość węglanów w tkankach płuc kobiet wynosiła 38,56 %obj., dla mężczyzn 29,91 %obj., natomiast w przypadku palących stanowiła 27,59 %obj., a dla niepalących — 41,84 %obj.

Współczynnik zmienności  $V$  kształtował się w zakresie od 25% w przypadku 82-letniego niepalącego mężczyzny do 66% u 81-letniego palącego mężczyzny, który

pracował w kopalni. Średnia wartość  $V$  dla wszystkich analizowanych próbek wynosiła 57% (tabela 11).

Mikrodyfrakcja przy użyciu TEM cząstek o składzie węglanów wapnia oraz wapnia i magnezu pozwoliła na identyfikację kalcytu i kalcytu magnezowego (fot. 7). Dyfraktogram cząstek węglanu wapnia i magnezu odpowiada wzorcowi biogenicznego kalcytu magnezowego (wzorzec amcsd\_0001327).



**Fot. 7.** Cząstki węglanu wapnia i magnezu. Zdjęcie TEM wraz z widmem EDS oraz elektronowy obraz dyfrakcyjny cząstki w próbce P26. Dopasowanie struktury w tabeli 13

**Tabela 11.** Zestawienie zawartości węglanów Ca i Ca z Mg w składnikach mineralnych tkanki płucnej [%obj.] oraz rozmiary cząstek

Płeć, wiek	K 18	K 54	K 65	K 82	M 30	M 46	M 53	M54	M 74	M 81	M 82		M 87	Całość
											P kop.	N	P kop.	
Palący/Niepalący	P	N	N	N	P	P	N	P	P	P kop.	P22	P39	P37	
Numer próbki	P28	P21	P24	P30	P27	P23	P26	P31	P36	P22				
Zawartość węglanów Ca i Ca z Mg	5,48 ±0,52	36,05 ±0,24	41,57 ±0,21	64,62 ±0,21	21,06 ±0,33	18,65 ±0,46	21,09 ±0,22	28,50 ±0,32	29,20 ±0,29	38,29 ±0,24	40,09 ±0,16	43,59 ±0,17	31,94 ±0,29	
d min. [µm]	0,68	0,37	0,23	0,38	0,30	0,22	0,44	0,23	0,39	0,22	0,52	0,56	0,22	
d max [µm]	2,48	4,46	3,51	5,05	4,45	4,98	3,14	4,43	4,25	3,58	3,97	3,90	5,05	
d śr. [µm]	1,26 ±0,48	1,53 ±0,21	1,08 ±0,17	1,45 ±0,19	1,42 ±0,22	1,94 ±0,36	1,53 ±0,21	1,31 ±0,17	1,48 ±0,3	1,17 ±0,15	2,03 ±0,2	1,75 ±0,17	1,42 ±0,06	
n	6	49	66	77	49	29	24	102	28	95	26	46	612	
N	83	117	112	108	211	158	113	289	85	201	68	107	1652	
Σ średnic węglanów	7,55	75,08	71,29	111,31	69,64	56,24	36,79	133,68	41,52	111,22	52,76	80,53	867,03	
Σ wszystkich średnic	137,63	208,24	171,50	172,24	330,72	301,61	174,42	469,01	142,18	290,49	131,59	184,74	2 714,38	
S	0,60	0,74	0,69	0,86	0,78	0,99	0,52	0,86	0,80	0,77	0,51	0,58	0,81	
V [%]	47	48	64	60	55	51	34	65	54	66	25	33	57	

**K** — kobieta, **M** — mężczyzna, **P** — palący, **N** — niepalący, **kop.** — były pracownik kopalni.

Wskazuje na to porównanie odległości międzypłaszczyznowych obliczonych z elektronogramów (fot. 7) z odległościami wzorcowymi dla kalcytu (tabela 12), magnezowego kalcytu biogenicznego (tabela 13) i dolomitu (tabela 14).

**Tabela 12.** Porównanie odległości międzypłaszczyznowych cząstki z fot. 7 z danymi dla wzorca kalcytu [amscd\_0000098]. Oś pasa [20 16 7] dla cząstki z próbki P26

(hkl)	$(\bar{1} \ 3 \ \bar{4})$	$(\bar{4} \ 5 \ 0)$	$(\bar{3} \ 2 \ 4)$	$(\bar{2} \ \bar{1} \ 8)$
$R$ [mm]	15	24	15	18
$d_{\text{eksp.}}$ [Å]	1,522	0,952	1,533	1,279
$d_{\text{wzorca}}$ [Å]	1,525	0,943	1,525	1,297
$\Delta d =  (d_{\text{wzorca}} - d_{\text{eksp.}}) $	0,003	0,009	0,008	0,018
$\Phi_{\text{eksp.}}$	36,50	73,32	126,95	
$\Phi_{\text{wzorca}}$	36,04	72,05	126,03	

**Tabela 13.** Porównanie odległości międzypłaszczyznowych cząstki z fot. 7 z danymi dla wzorca kalcytu magnezowego pochodzenia biogenicznego [amscd\_0001327]. Oś pasa [4 20 7] dla cząstki z próbki P26

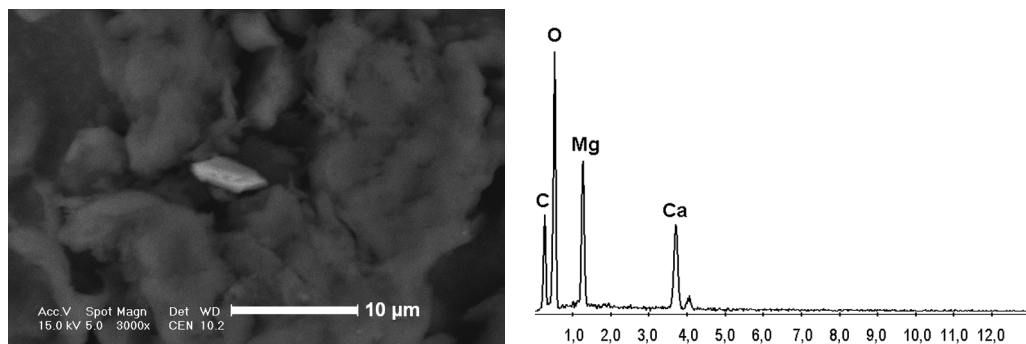
(hkl)	$(3 \ \bar{2} \ \bar{4})$	$(5 \ \bar{1} \ 0)$	$(2 \ 1 \ 4)$	$(\bar{1} \ 3 \ 8)$
$R$ [mm]	15	24	15	18
$d_{\text{eksp.}}$ [Å]	1,515	0,948	1,526	1,283
$d_{\text{wzorca}}$ [Å]	1,518	0,939	1,519	1,290
$\Delta d =  (d_{\text{wzorca}} - d_{\text{eksp.}}) $	0,003	0,009	0,007	0,007
$\Phi_{\text{eksp.}}$	36,05	73,23	126,05	
$\Phi_{\text{wzorca}}$	36,04	72,08	126,04	

**Tabela 14.** Porównanie odległości międzypłaszczyznowych cząstki z fot. 7 z danymi dla wzorca dolomitu [amscd\_0000086]. Oś pasa [6 4 1] dla cząstki z próbki P26

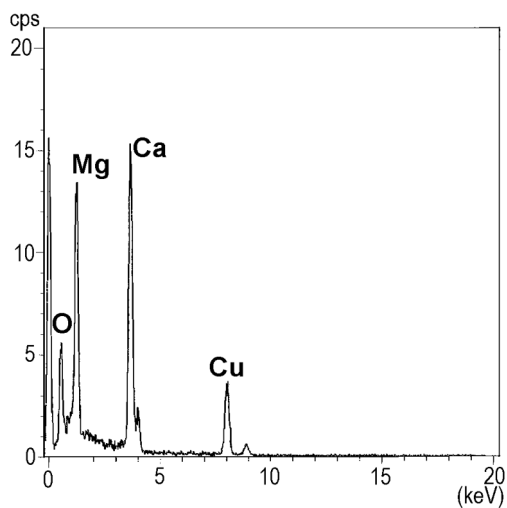
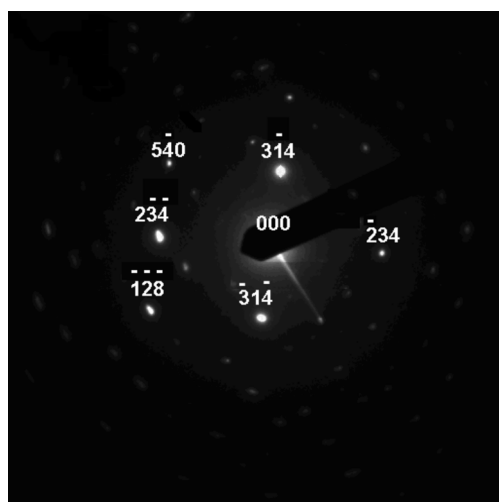
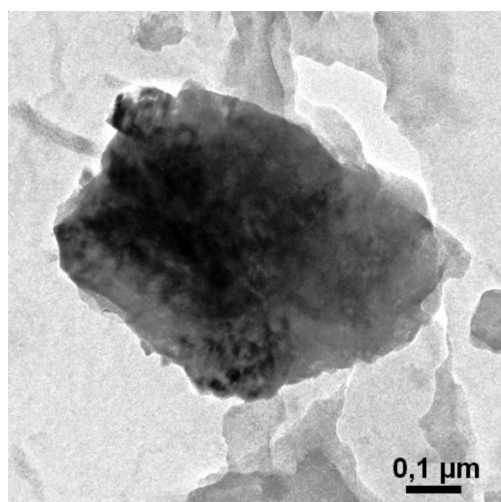
(hkl)	$(\bar{1} \ 1 \ 10)$	$(0 \ 3 \ 12)$	$(1 \ 2 \ 2)$	$(2 \ 1 \ \bar{8})$
$R$ [mm]	15	24	14	17
$d_{\text{eksp.}}$ [Å]	1,515	0,948	1,526	1,273
$d_{\text{wzorca}}$ [Å]	1,504	0,966	1,547	1,241
$\Delta d =  (d_{\text{wzorca}} - d_{\text{eksp.}}) $	0,011	0,018	0,021	0,032
$\Phi_{\text{eksp.}}$	36,5	73,3	126,9	
$\Phi_{\text{wzorca}}$	37,2	75,76	128,92	

Analizy z zastosowaniem skaningowego mikroskopu elektronowego potwierdziły występowanie cząstek o składzie węglanu wapnia i magnezu, którego EDS odpowiada wzorcom dolomitu (fot. 8). Cząstki takie występowały o wiele rzadziej niż węglany wapnia, przeciętnie od 2 do 8 cząstek w całej analizowanej próbce.

Analizy metodą TEM potwierdziły obserwacje SEM, wskazujące na sporadyczną obecność cząstek odpowiadających dolomitowi (fot. 9). W tabelach 15 i 16 przedsta-



**Fot. 8.** Obraz cząstki o składzie węglanu magnezu i wapnia w próbce P31 wykonany w technice BSE, z użyciem SEM, oraz spektrum EDS



**Fot. 9.** Cząstka z próbki P22 i jej elektronowy obraz dyfrakcyjny oraz spektrum EDS uzyskane z użyciem TEM. Struktura analizowanej cząstki ma najlepsze dopasowanie ze wzorcem dolomitu (tabela 15)

wiono wyniki analiz mikrodyfrakcji z zastosowaniem programu Eldyf w przypadku cząstki z próbki P22. Najlepsze dopasowanie struktury odpowiada dolomitowi (tabela 15).

Obie metody SEM i TEM potwierdzają, że cząstki z lepiej dopasowaną strukturą dolomitu są obserwowane w tkance płucnej człowieka o wiele rzadziej niż cząstki kalcytowe i kalcyt magnezowy pochodzenia biogenicznego.

Cząstki węglanów porównywano także z wzorcami innych minerałów, np. magnezytu (tabela 17), jednak nie stwierdzono dopasowania struktur.

**Tabela 15.** Porównanie odległości międzypłaszczyznowych cząstki z próbki P22 (fot. 9) z danymi dla wzorca dolomitu [amscd\_0000086]. Oś pasa [16 20 7]

(hkl)	(3 $\bar{1}$ 4)	(5 $\bar{4}$ 0)	(2 $\bar{3}$ $\bar{4}$ )	( $\bar{1}$ $\bar{2}$ $\bar{8}$ )
$R$ [mm]	15	24	15	18
$d_{\text{eksp.}}$ [Å]	1,464	0,916	1,475	1,230
$d_{\text{wzorca}}$ [Å]	1,467	0,910	1,468	1,241
$\Delta d =   (d_{\text{wzorca}} - d_{\text{eksp.}})  $	0,003	0,006	0,007	0,011
$\Phi_{\text{eksp.}}$	36,50	73,33	126,95	
$\Phi_{\text{wzorca}}$	36,24	72,48	126,24	

**Tabela 16.** Porównanie odległości międzypłaszczyznowych cząstki z próbki P22 (fot. 9) z danymi dla wzorca kalcytu magnezowego pochodzenia biogenicznego [amscd\_0001327]. Oś pasa [4 20 7]

(hkl)	(3 $\bar{2}$ $\bar{4}$ )	(5 $\bar{1}$ 0)	(2 1 4)	( $\bar{1}$ 3 8)
$R$ [mm]	15	24	15	18
$d_{\text{eksp.}}$ [Å]	1,515	0,948	1,527	1,273
$d_{\text{wzorca}}$ [Å]	1,518	0,939	1,518	1,290
$\Delta d =   (d_{\text{wzorca}} - d_{\text{eksp.}})  $	0,003	0,009	0,009	0,017
$\Phi_{\text{eksp.}}$	36,50	73,33	126,95	
$\Phi_{\text{wzorca}}$	36,04	72,08	126,04	

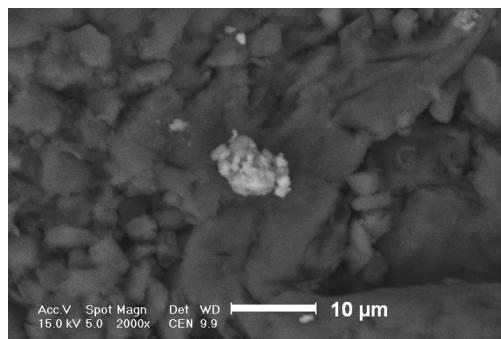
**Tabela 17.** Porównanie odległości międzypłaszczyznowych cząstki z próbki P22 (fot. 9) z danymi dla wzorca magnezytu [amscd\_0001327]. Oś pasa [ $\bar{1}$  1 1]

(hkl)	( $\bar{1}$ 3 $\bar{4}$ )	( $\bar{4}$ 4 $\bar{8}$ )	( $\bar{3}$ 1 $\bar{4}$ )	( $\bar{2}$ $\bar{2}$ 0)
$R$ [mm]	15	24	15	18
$d_{\text{eksp.}}$ [Å]	1,398	0,875	1,409	1,175
$d_{\text{wzorca}}$ [Å]	1,406	0,885	1,406	1,158
$\Delta d =   (d_{\text{wzorca}} - d_{\text{eksp.}})  $	0,008	0,010	0,003	0,017
$\Phi_{\text{eksp.}}$	36,50	73,33	126,95	
$\Phi_{\text{wzorca}}$	37,37	74,74	127,37	

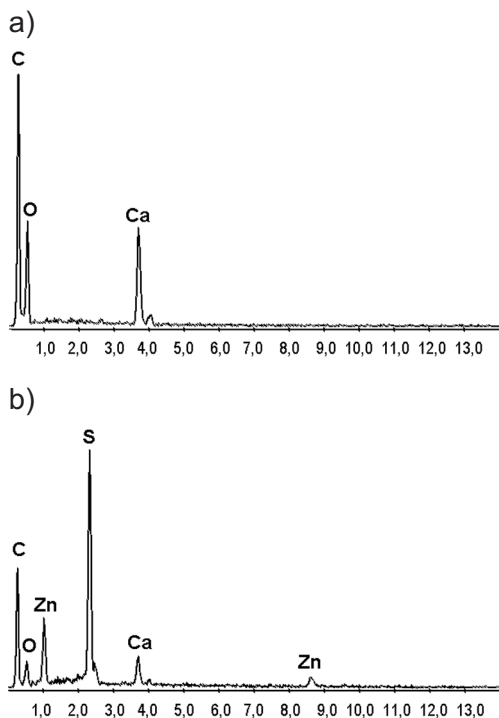


Uzyskane wyniki strukturalne cząstek zawierających węgiel, tlen oraz wapń porównano też z minerałami należącymi do związków organicznych, takich jak szczawiany: whewellit  $\text{Ca}[\text{C}_2\text{O}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  oraz weddelit  $\text{Ca}[\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Jednak obliczone odległości międzypłaszczyznowe nie pasowały do wzorców tych minerałów.

Zaobserwowano, że węglan wapnia otaczał cząstki mineralne zawierające w swoim składzie chemicznym pierwiastki ciężkie, np.: żelazo, cynk i ołów (fot. 10). Szczegółowe badania z użyciem mikrodyfrakcji TEM wykazały, że węglan wapnia obrastający ciekłą warstwą inne cząstki mineralne często ma strukturę amorficzną.



**Fot. 10.** Fotografia agregatu złożonego z wielu ziaren w próbce P30 wykonana w technice BSE, z użyciem SEM. Szare cząstki węglanu wapnia (spektrum EDS **a**) otaczają jasne cząstki zawierające siarczek cynku (spektrum EDS **b**)



### 6.2.1.2. Krzemiany i glinokrzemiany

Ilość wszystkich cząstek analizowanych próbek tkanek płuc zaklasyfikowanych do krzemianów i glinokrzemianów wynosiła dla całej populacji próbnej 18,83 %obj. (tabela 10, 18). Rozmiary średnic zastępczych cząstek o składzie krzemianów i glinokrzemianów wahały się w przedziale od 0,26  $\mu\text{m}$  do 5,01  $\mu\text{m}$ . Średnie wielkości cząstek wynosiły  $2,10 \pm 0,12 \mu\text{m}$  (tabela 18).

Najwięcej krzemianów i glinokrzemianów (33,82 %obj.) stwierdzono w próbce pochodzącej od najmłodszej palącej kobiety, a najmniejszą ich ilość (12,34 %obj.) — w tkance płucnej najstarszego palącego mężczyzny, byłego pracownika kopalni (tabela 18).

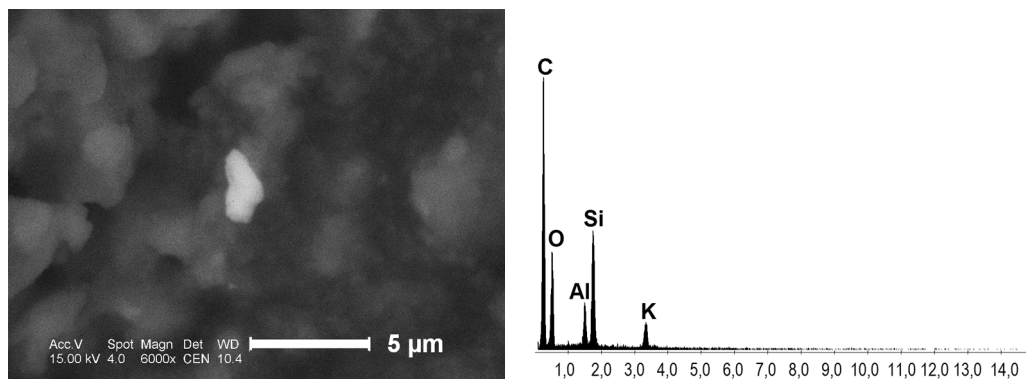
**Tabela 18.** Zestawienie zawartości krzemianów i glinokrzemianów w składnikach mineralnych tkanki płucnej [%obj.] oraz rozmiary cząstek

Płeć, wiek	K 18	K 54	K 65	K 82	M 30	M 46	M 53	M 54	M 74	M 81	M 82	M 87
Palący/Niepalący	P	N	N	N	P	P	N	P	P	P kop.	N	P kop.
Numer próbki	P28	P21	P24	P30	P27	P23	P26	P31	P36	P22	P39	P37
Zawartość krzemianów i glinokrzemianów	<b>33,82</b> <b>±0,26</b>	<b>21,08</b> <b>±0,43</b>	<b>18,08</b> <b>±0,39</b>	<b>12,43</b> <b>±0,57</b>	<b>20,72</b> <b>±0,46</b>	<b>20,65</b> <b>±0,45</b>	<b>19,81</b> <b>±0,32</b>	<b>22,17</b> <b>±0,41</b>	<b>19,64</b> <b>±0,32</b>	<b>17,82</b> <b>±0,42</b>	<b>16,17</b> <b>±0,4</b>	<b>12,34</b> <b>±0,51</b>
<i>d</i> min. [µm]	0,71	0,44	0,26	0,43	0,33	0,30	0,69	0,26	0,39	0,26	0,71	0,58
<i>d</i> max [µm]	3,81	5,01	4,87	4,95	4,02	4,61	3,53	4,40	3,99	3,98	3,88	3,88
<i>d</i> śr. [µm]	<b>1,94</b> <b>±0,3</b>	<b>2,91</b> <b>±0,48</b>	<b>3,10</b> <b>±0,52</b>	<b>2,38</b> <b>±0,66</b>	<b>1,67</b> <b>±0,32</b>	<b>2,01</b> <b>±0,36</b>	<b>1,50</b> <b>±0,29</b>	<b>2,12</b> <b>±0,28</b>	<b>1,99</b> <b>±0,38</b>	<b>2,46</b> <b>±0,38</b>	<b>1,93</b> <b>±0,49</b>	<b>1,90</b> <b>±0,51</b>
<i>n</i>	24	17	10	9	41	31	23	49	14	21	11	12
<i>N</i>	83	117	112	108	211	158	113	289	85	201	68	107
Σ średnic krzemianów i glinokrzemianów	46,54	43,89	31,01	21,41	68,52	62,27	34,55	103,96	27,92	51,75	21,27	22,80
Σ wszystkich średnic	137,63	208,24	171,50	172,24	330,72	301,61	174,42	469,01	142,18	290,49	131,59	184,74
<i>S</i>	0,76	1,00	0,83	1,00	1,04	1,02	0,72	0,99	0,72	0,89	0,82	0,90
<i>V</i> [%]	<b>39</b>	<b>34</b>	<b>27</b>	<b>42</b>	<b>62</b>	<b>51</b>	<b>48</b>	<b>47</b>	<b>36</b>	<b>36</b>	<b>43</b>	<b>47</b>

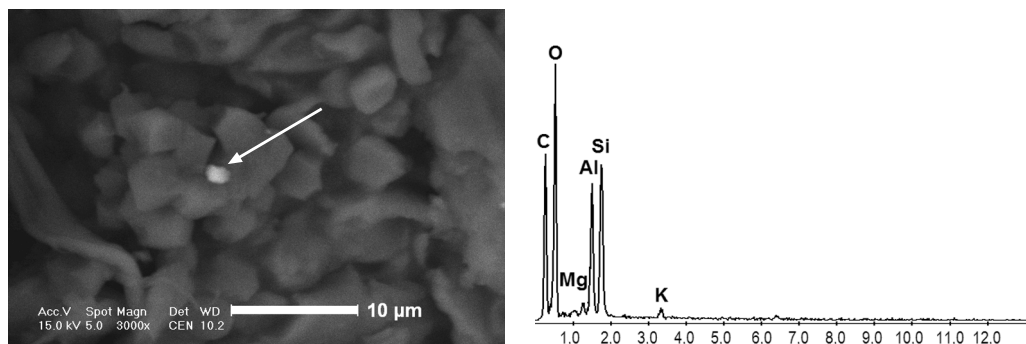
**K** — kobieta, **M** — mężczyzna, **P** — palący, **N** — niepalący, **kop.** — były pracownik kopalni.

Średnia zawartość krzemianów i glinokrzemianów w tkance płuc kobiet wynosiła 20,77 %obj., a w tkankach płuc mężczyzn 18,30 %obj., natomiast w tkankach płuc palących 19,75 %obj., w tkankach płuc niepalących zaś 17,15 %obj.

Uzyskane podczas badań SEM spektra EDS krzemianów i glinokrzemianów porównywano ze spektrami wzorców (zwracając uwagę na wzajemne proporcje poszczególnych pików od pierwiastków wchodzących w skład minerału), np. skaleni (fot. 11) i minerałów ilastych, np. illitu (fot. 12). Ponieważ cząstki miały niewielkie rozmiary, często poniżej 5  $\mu\text{m}$ , a otaczały je składniki organiczne (tkanka płucna), więc na spektrach EDS widnieje wysoki pik węgla (z tła otaczającego cząstki).



**Fot. 11.** Fotografia wykonana techniką BSE, z użyciem SEM, oraz spektrum EDS cząstki (centralna część zdjęcia) zgodnej ze wzorcem skalenia potasowego. Próbką P23



**Fot. 12.** Fotografia wykonana techniką BSE w analizie SEM minerału ilastego (prawdopodobnie illitu) wraz ze spektrum EDS. Próbką P21

Przeprowadzono również obliczenia zawartości poszczególnych pierwiastków w pojedynczych cząstkach na podstawie uzyskanych widm EDS. Jednak z uwagi na zbyt małe rozmiary cząstek (ich średnie wynosiły ok. 2  $\mu\text{m}$ ), a także charakter ich powierzchni (często nie były idealnie gładkie) otrzymane wyniki składu chemicznego pojedynczych cząstek mogą być obciążone dużym błędem i w większości przypadków są niestechiometryczne z porównywanym składem chemicznym analogicznych wzorców minerałów.

Przeważająca liczba analizowanych cząstek glinokrzemianów i krzemianów zawierała większą zawartość tlenu niż minerały wzorcowe. W tabeli 19 przedstawiono wyniki analiz chemicznych pojedynczych cząstek, których spektra EDS odpowiadały wzorcom skaleni, jednak ilościowy skład chemiczny różnił się od wzorców skaleni.

W tabeli 20 zestawiono przykładowe rezultaty analiz cząstek, których skład chemiczny jest bliski augitom i amfibolom.

**Tabela 19.** Przykładowe analizy składu chemicznego cząstek, których spektra były zgodne ze wzorcami skaleni

Skład chemiczny pojedynczych cząstek [%wag.]	K	Al	Si	O	Na	Suma
Wzorzec K-skalen*	<b>14,05</b>	<b>9,69</b>	<b>30,27</b>	<b>45,99</b>	—	100,00
P30	10,02	7,97	28,31	53,71	—	100,01
P21	2,67	4,45	40,71	51,19	0,98	100,00
P22	9,64	6,96	33,79	49,62	—	100,01

\* Skład skalenia potasowego na podstawie bazy [www.webmineral.com](http://www.webmineral.com) [data dostępu: 1.01.2010—30.09.2012].

Minerały, które przedostały się do płuc, podlegały reakcjom z płynami ustrojowymi, a także działały na nie procesy biologiczne, jak np. rozpuszczanie cząstek mineralnych pod wpływem makrofagów (IMRICH i in., 2000; IMRICH i in., 2007), co mogło doprowadzić do zmian ich składu chemicznego.

**Tabela 20.** Przykładowe analizy cząstek o składzie augitu i amfiboli (hornblendy)

Skład [%wag.]	Na	Ca	Mg	Ti	Al	Fe	Si	O	H
Augit* wzorzec	0,97	15,26	9,26	2,03	4,57	4,73	22,58	40,62	
Próbka P36	0,88	15,39	6,59	4,39	4,53	3,35	24,76	40,11	
Hornb* wzorzec Fe-horn		8,46			4,98	25,05	20,75	40,53	0,21
Mg-horn		9,78	11,84		5,75	1,70	23,94	46,76	0,25
Próbka P36	0,05	9,67	11,62		5,31	2,76	23,77	46,91	

\* Na podstawie bazy [www.webmineral.com](http://www.webmineral.com) [data dostępu: 1.01.2010—30.09.2012].

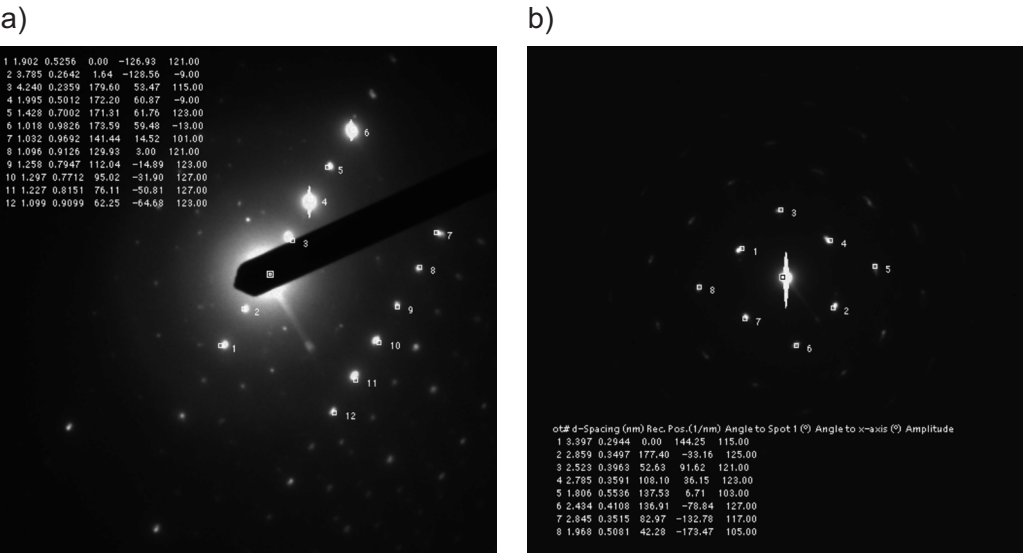
W tabeli 21 przedstawiono przykładowe analizy składu chemicznego pojedynczych cząstek, najprawdopodobniej muskowitu i talku, analizowanych za pomocą SEM/EDS w próbkach P21 i P31.

**Tabela 21.** Przykładowy skład chemiczny pojedynczych cząstek muskowitu i talku stwierdzonych w tkankach płucnych

Skład [%wag.]	K	Mg	Al	Si	H	O	F
Muskowit* wzorzec	9,81		20,30	21,13	0,46	47,35	0,95
P21	8,24		20,26	22,18		49,32	
Talk wzorzec		19,23		29,62	0,53	50,62	
P31		16,36		36,7		46,94	
P31		14,06		29,43		56,51	

\* Wzór empiryczny  $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_{1,8}\text{F}_{0,2}$  (analiza wg [Webmineral.com](http://Webmineral.com)) [data dostępu: 1.01.2010—30.09.2012].

W określeniu struktury cząstek o składzie krzemianów i glinokrzemianów pomocne było wykonanie mikrodyfrakcji za pomocą TEM. Korzystając z oprogramowania Gatan, zidentyfikowano prawdopodobne występowanie illitu, mikroklinu oraz mullitu (tabela 22, fot. 13).



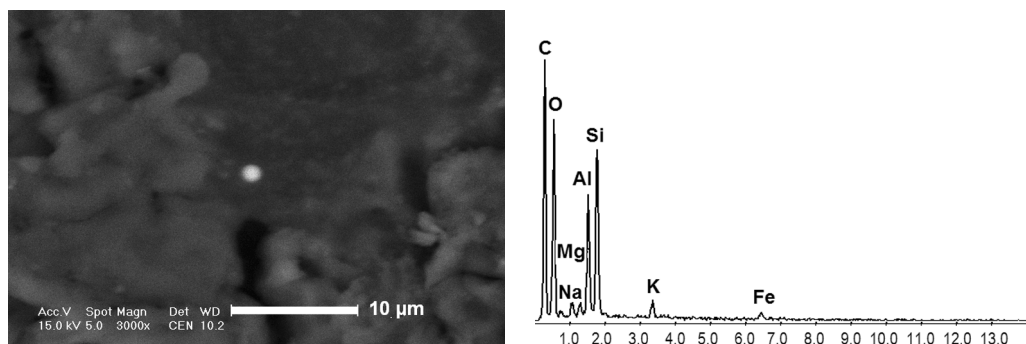
Fot. 13. Elektronowy obraz dyfrakcyjny cząstki o składzie mullitu z próbki P22

Tabela 22. Cząstki o wartościach  $d_{hkl}$  [Å] odpowiadające określonym krzemianom i glinokrzemianom

Illit* wzorzec	Illit* wzorzec	Illit** wzorzec	Próbka	Mikro- klin** wzorzec	Próbka	Próbka	Mullit** wzorzec	Mullit* wzorzec	Próbka
31-968	24-495	0005019	(P21)	0000194	(P21)	(P22)	0001059	15-776	(P22)
3,636	3,344	3,828		4,225		<b>4,24</b>	3,398	3,390	<b>3,397</b>
2,597	2,584	2,565		3,791	<b>3,782</b>	<b>3,785</b>	2,886	2,882	<b>2,859</b>
2,392	2,404	2,371		3,468	<b>3,455</b>		2,697		
2,227	2,212	2,230	<b>2,231</b>	3,239			2,545		<b>2,523</b>
2,141	2,004			3,003	<b>3,002</b>		2,425	2,427	<b>2,434</b>
1,988	1,695			2,251	<b>2,248</b>		2,296	2,294	
1,650	1,667			2,206			2,111	1,969	<b>1,98</b>
1,511	1,570	1,509	<b>1,511</b>	2,000		<b>1,995</b>	1,920	1,923	
1,420	1,499			1,904		<b>1,902</b>	1,894	1,887	
1,379	1,481	1,486	<b>1,485</b>	1,814	<b>1,814</b>		1,861	1,862	
1,350		1,464	<b>1,460</b>	1,802	<b>1,805</b>		1,845	1,842	
1,340		1,426	<b>1,425</b>				1,798		<b>1,806</b>

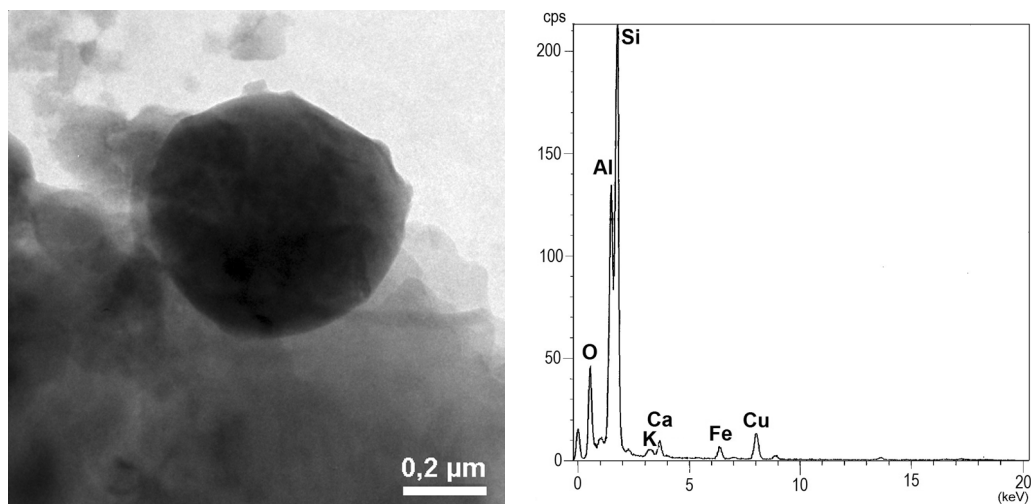
\* Baza JCPDS (wg GAWEL, MUSZYŃSKI, 1992).  
\*\* American Crystal Structure Database <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php> kartoteka amcsd [data dostępu: 1.01.2010—30.09.2012].

Szereg krzemianów i glinokrzemianów nie został jednoznacznie zidentyfikowany ze względu na zbyt małą liczbę informacji pozyskanych z elektronowych obrazów dyfrakcyjnych. Często wśród glinokrzemianów, zarówno w badaniach SEM (fot. 14), jak i TEM (fot. 15), obserwowano cząstki kuliste o rozmiarach zwykle poniżej 2  $\mu\text{m}$ .



**Fot. 14.** Fotografia cząstki glinokrzemianowej o sferycznej morfologii wykonana techniką BSE, z użyciem SEM, wraz ze spektrum EDS. Próbką P31

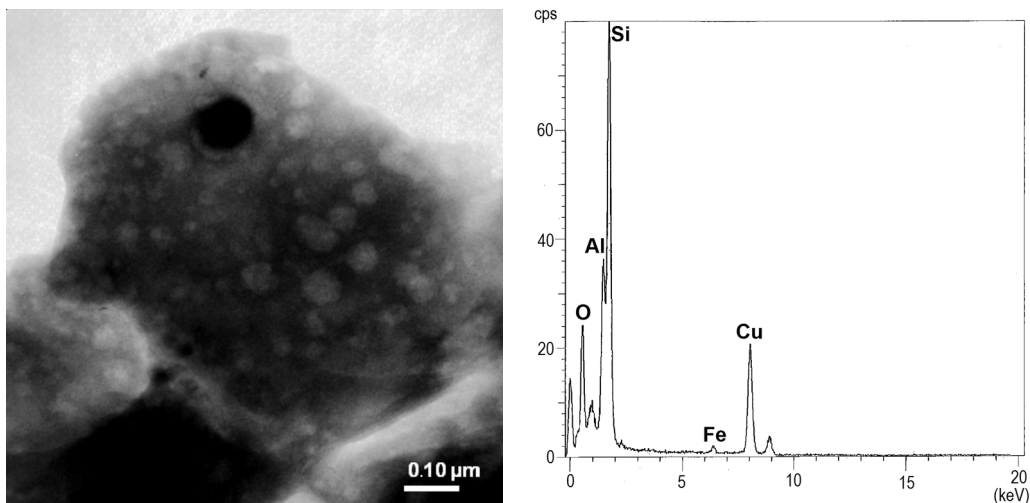
Z analiz mikrodyfrakcyjnych wynika, że ok. 20% glinokrzemianowych cząstek stanowią struktury amorficzne (dotyczy to zwłaszcza cząstek o morfologii sferycznej) (fot. 14 i 15).



**Fot. 15.** Amorficzna cząstka glinokrzemianowa w formie sferycznej wraz ze spektrum EDS, analiza z użyciem TEM. Próbką P39

Cząstki te przypominają glinokrzemianowe szkliwo tworzące się w procesie spalania paliw kopalnych, które obserwowano i opisywano w pyłach atmosferycznych Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego (JABŁOŃSKA, 2003).

Niektóre cząstki zawierające krzem, glin oraz tlen najprawdopodobniej noszą ślady rozpuszczania w tkance płucnej (fot. 16).



**Fot. 16.** Cząstka zawierająca Si, Al i O o porowatej powierzchni, powstałej najprawdopodobniej w wyniku rozpuszczania przez makrofagi. Próbką P24. Fotografia i spektrum EDS wykonane z użyciem TEM

## 6.2.2. Składniki podrzędne występujące w tkankach płucnych

### 6.2.2.1. Krzemionka

Stwierdzono licznie występujące cząstki o składzie krzemionki. Ich średnia ilość we wszystkich badanych próbkach została oszacowana na  $10,44 \pm 0,47$  %obj. (tabela 10, 23). Największy udział, wynoszący 16,80 %obj., cząstek o tym składzie obserwowano w tkance płucnej palącego mężczyzny w średnim wieku, a najmniejszą zawartość (3,23 %obj.) — w tkance płucnej najstarszej niepalącej kobiety (tabela 23). Więcej cząstek o składzie krzemionki stwierdzono w tkance płucnej mężczyzny (11,56 %obj.) niż w tkance płucnej kobiet (6,80 %obj.). Natomiast w tkance płucnej palących średnia zawartość krzemionki wynosiła 10,88 %obj., a w tkance płucnej niepalących — 9,19 %obj.

Cząstki o składzie krzemionki występowały najczęściej w postaci nieregularnych, ostrokrawędzistych ziaren (fot. 17), co może wskazywać na ich krótki transport w powietrzu. Rozmiary średnic zastępczych ziaren zawierały się w przedziale od 0,35 μm do 4,65 μm, ze średnią ok.  $1,90 \pm 0,12$  μm (tabela 23).

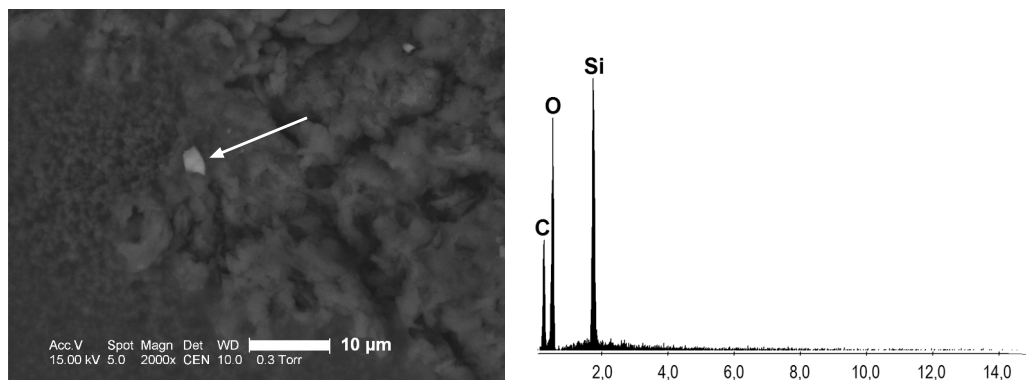


**Tabela 23.** Zestawienie zawartości krzemionki (form amorficznych i krystalicznych) w składnikach mineralnych tkanki płucnej [%obj.] oraz rozmiary cząstek

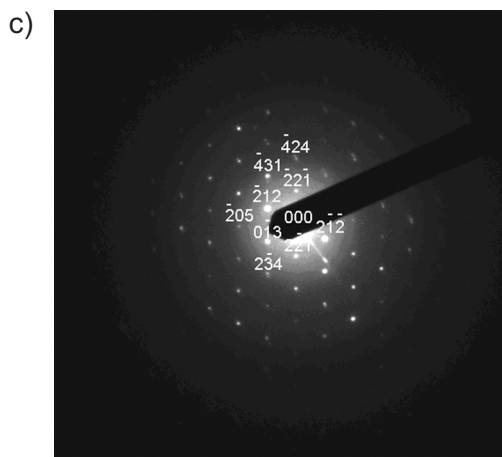
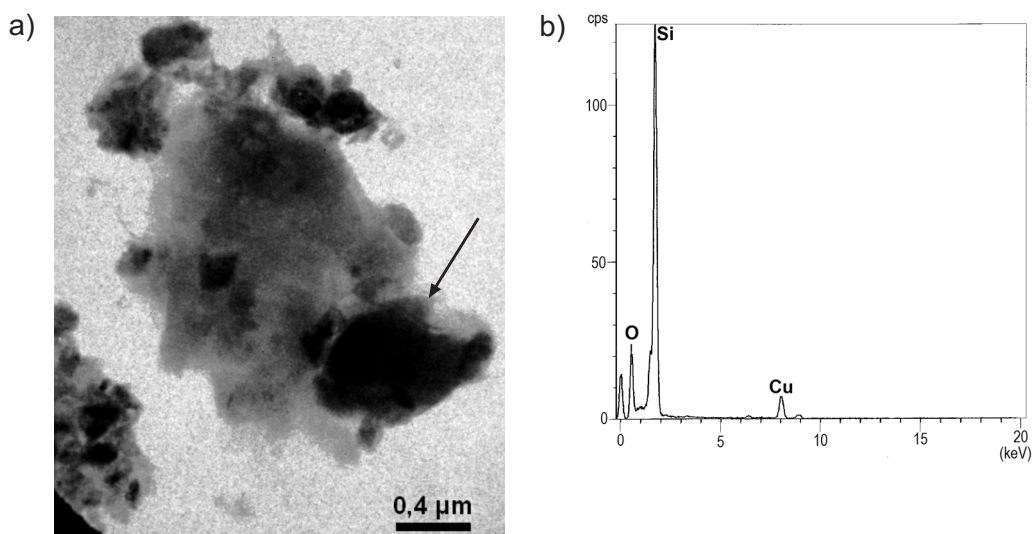
Płeć, wiek	K 18	K 54	K 65	K 82	M 30	M 46	M 53	M 54	M 74	M 81	M 82	M 87	Całość
Palący/Niepalący	P	N	N	N	P	P	N	P	P	P kop.	N	P kop.	
Numer próbki	P28	P21	P24	P30	P27	P23	P26	P31	P36	P22	P39	P37	
Zawartość krzemionki (form amorficznych i krystalicznych)	<b>5,83</b> <b>±0,18</b>	<b>6,53</b> <b>±0,37</b>	<b>11,41</b> <b>±0,37</b>	<b>3,23</b> <b>±0,55</b>	<b>11,64</b> <b>±0,32</b>	<b>12,77</b> <b>±0,44</b>	<b>16,80</b> <b>±0,5</b>	<b>13,85</b> <b>±0,3</b>	<b>12,55</b> <b>±0,45</b>	<b>8,52</b> <b>±0,59</b>	<b>8,16</b> <b>±0,43</b>	<b>6,54</b> <b>±0,41</b>	<b>10,44</b> <b>±0,47</b>
<i>d</i> min. [µm]	1,06	0,36	1,38	0,35	1,03	0,63	0,54	0,58	0,85	0,48	1,28	1,28	0,35
<i>d</i> max [µm]	2,21	2,46	4,65	2,25	4,61	4,10	4,65	3,70	3,90	4,00	2,87	3,14	4,65
<i>d</i> śr. [µm]	<b>1,60</b> <b>±0,18</b>	<b>1,51</b> <b>±0,3</b>	<b>2,80</b> <b>±0,46</b>	<b>1,39</b> <b>±0,48</b>	<b>2,14</b> <b>±0,25</b>	<b>2,14</b> <b>±0,36</b>	<b>1,63</b> <b>±0,47</b>	<b>1,71</b> <b>±0,17</b>	<b>2,23</b> <b>±0,55</b>	<b>1,90</b> <b>±0,46</b>	<b>2,15</b> <b>±0,54</b>	<b>2,01</b> <b>±0,41</b>	<b>1,90</b> <b>±0,12</b>
<i>n</i>	5	9	7	4	18	18	18	38	8	13	5	6	149
<i>N</i>	83	117	112	108	211	158	113	289	85	201	68	107	1652
Σ średnic krzemionki	8,02	13,61	19,57	5,55	38,49	38,53	29,30	64,96	17,85	24,74	10,74	12,09	283,45
Σ wszystkich średnic	137,63	208,24	171,50	172,24	330,72	301,61	174,42	469,01	142,18	290,49	131,59	184,74	2 714,38
<i>S</i>	0,21	0,46	0,62	0,49	0,53	0,78	1,01	0,55	0,80	0,85	0,62	0,51	0,75
<i>V</i> [%]	<b>13</b>	<b>30</b>	<b>22</b>	<b>35</b>	<b>25</b>	<b>36</b>	<b>62</b>	<b>32</b>	<b>36</b>	<b>45</b>	<b>29</b>	<b>26</b>	<b>40</b>

**K** — kobieta, **M** — mężczyzna, **P** — palący, **N** — niepalący, **kop.** — były pracownik kopalni.





**Fot. 17.** Ostrokrawędzista cząstka zawierająca krzemionkę w próbce P23. Analiza wykonana techniką BSE, za pomocą SEM, wraz ze spektrum EDS



**Fot. 18.** Cząstka kwarcu (wskazana strzałką) w próbce P28. Fotografię (a) i widmo EDS (b) (pik Cu od siateczki analitycznej) oraz (c) elektronowy obraz dyfrakcyjny wykonano z użyciem analizy TEM. Oś pasa [5 6 2]. Porównanie odległości międzypłaszczyznowych  $d_{hkl}$  w tabeli 24

Szczegółowe badania TEM z zastosowaniem mikrodylfrakcji elektronów na cząstkach o składzie krzemionki pozwoliły na identyfikację fazową. Krystaliczne cząstki najczęściej miały strukturę niskotemperaturowej odmiany kwarcu (fot. 18, tabela 24).

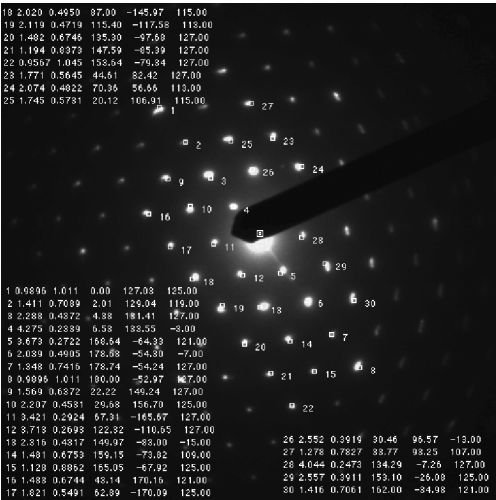
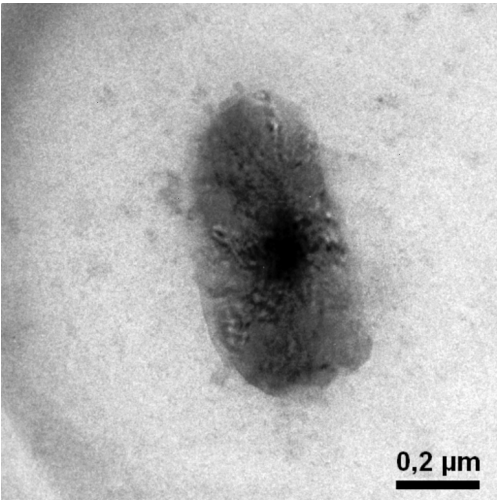
Sporadycznie obserwowano ziarna trydymitu (fot. 19). W tabeli 25 porównano wartości  $d_{hkl}$  wzorców trydymitu z uzyskanymi danymi eksperymentalnymi dla cząstki z próbki P24 (fot. 19).

**Tabela 24.** Porównanie odległości międzypłaszczyznowych cząstki z fot. 18 z danymi dla wzorca kwarcu [amscd\_0000789]. Oś pasa [5 6 2] dla cząstki z próbki P28

(hkl)	$(\bar{2} \ 1 \ 2)$	$(\bar{2} \ 0 \ 5)$	$(0 \ \bar{1} \ 3)$	$(2 \ \bar{2} \ 1)$
$R$ [mm]	9	17	10	9
$d_{\text{eksp.}}$ [Å]	1,790	0,969	1,688	1,967
$d_{\text{wzorca}}$ [Å]	1,818	0,964	1,660	1,980
$\Phi_{\text{eksp.}}$	26,93	52,50	112,77	
$\Phi_{\text{wzorca}}$	27,12	51,72	110,46	

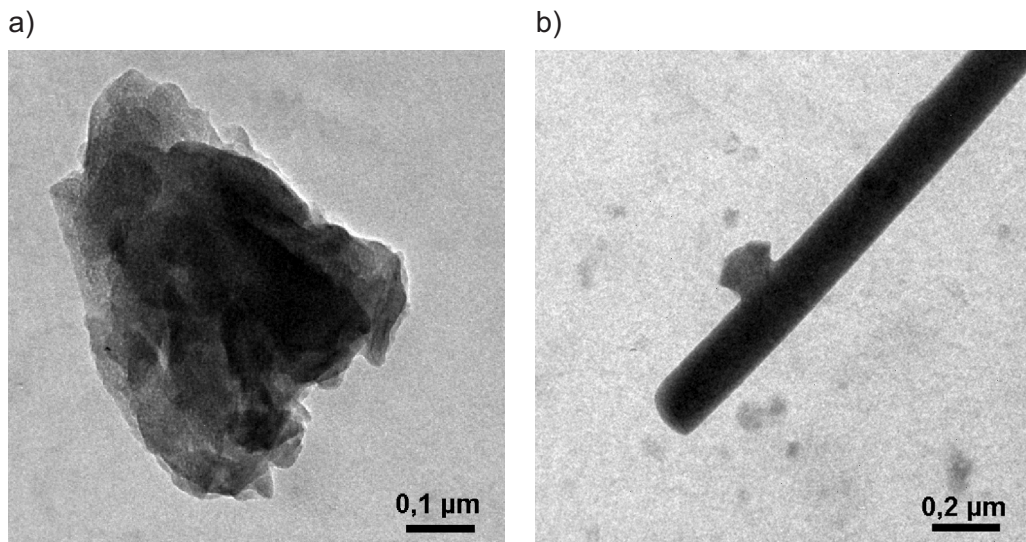
**Tabela 25.** Porównanie odległości międzypłaszczyznowych [Å] wzorców trydymitów niskotemperaturowych z danymi dla cząstki z próbki P24 (fot. 19)

Trydymit amscd_0000531	Trydymit JCPDS 14-260	Próbka P24	Trydymit amscd_0000531	Trydymit JCPDS 14-260	Próbka P24
4,217	4,274	<b>4,275</b>	2,311	2,304	<b>2,316</b>
4,099	4,082	<b>4,044</b>	2,307	2,288	<b>2,288</b>
3,671	3,610	<b>3,673</b>	2,121	2,119	<b>2,119</b>
3,449	3,436	<b>3,421</b>	2,085	2,075	<b>2,074</b>
2,573	2,591	<b>2,557</b>	2,049	2,045	<b>2,039</b>
2,533	2,532	<b>2,552</b>	1,827	1,852	<b>1,821</b>



**Fot. 19.** Cząstka krzemionki w próbce P24, której elektronogram najlepiej pasuje do wzorca trydymitu (tabela 25)

Okolo 11% wszystkich cząstek zawierających Si i O miało postać amorficzną. Cząstki amorficzne występowały w postaci włóknistej lub jako nieregularne, ostrokrawędziste ziarna (fot. 20).



**Fot. 20.** Cząstki amorficznej krzemionki — forma ziarnista w próbce P30 (a), forma włóknista w próbce P28 (b). Zdjęcia wykonane z użyciem TEM

#### 6.2.2.2. Tlenki i wodorotlenki żelaza

Tlenki żelaza są składnikami występującymi w tkance płucnej w podrzędnych ilościach. Ich średnia zawartość we wszystkich analizowanych próbkach wynosi  $12,24 \pm 0,47$  %obj. (tabela 10, 26). Ilość tlenków żelaza w tkance płucnej jest zróżnicowana.

Najwięcej tlenków żelaza (30,02 %obj.) obserwowano w tkance płucnej najmłodszej palącej kobiety, a najmniej (4,90 %obj.) stwierdzono w próbce pochodzącej od najstarszej niepalącej kobiety. W populacji mężczyzn najwyższą zawartość tlenków żelaza (17,34 %obj.) stwierdzono w tkance mężczyzny niepalącego w średnim wieku, a najniższą (5,14 %obj.) w tkance najstarszego palącego mężczyzny.

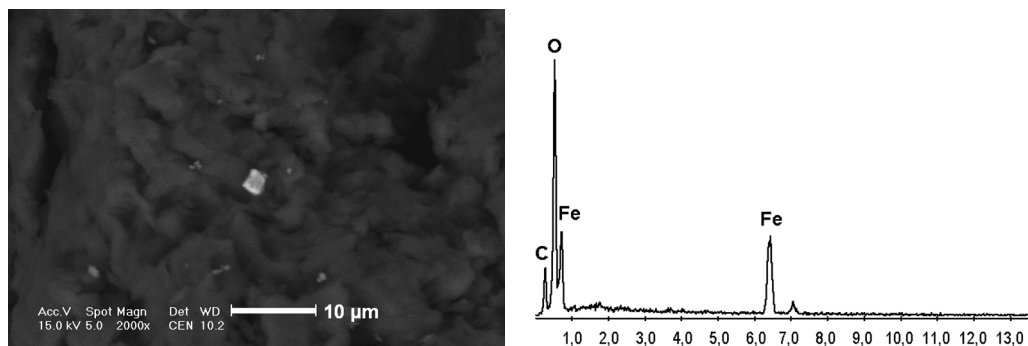
Średnia zawartość tlenków żelaza w tkance płucnej kobiet wynosiła 14,60 %obj., a w tkance płucnej mężczyzn — 11,09 %obj. Natomiast w tkance płucnej palących średnia zawartość tlenków żelaza kształtowała się na poziomie 12,82 %obj., a w tkance płucnej niepalących — 10,17 %obj.

Wielkość ziaren tlenków i wodorotlenków żelaza mieściła się w przedziale od 0,31 μm do 4,98 μm, ze średnią wynoszącą  $1,67 \pm 0,11$  μm.

**Tabela 26.** Zestawienie zawartości tlenków i wodorotlenków żelaza w składnikach mineralnych tkanki płucnej [%obj.] oraz rozmiary cząstek

Płeć, wiek	K 18	K 54	K 65	K 82	M 30	M 46	M 53	M54	M 74	M 81	M 82	M 87	Całość
Palący/Niepalący	P	N	N	N	P	P	N	P	P	P kop.	N	P kop.	
Numer próbki	P28	P21	P24	P30	P27	P23	P26	P31	P36	P22	P39	P37	
Zawartość tlenków i wodorotlenków żelaza	30,02 ±0,3	15,03 ±0,3	11,29 ±0,67	4,90 ±0,9	15,66 ±0,31	13,06 ±0,6	17,34 ±0,34	13,32 ±0,42	10,63 ±0,37	8,75 ±0,49	7,67 ±0,44	5,14 ±0,35	12,24 ±0,47
d min. [µm]	0,84	0,44	0,86	0,64	0,69	0,38	0,84	0,36	0,75	0,31	0,88	0,41	0,31
d max [µm]	4,00	3,33	4,98	3,65	4,94	4,65	4,03	4,10	3,25	3,17	2,96	1,99	4,98
d śr. [µm]	1,88 ±0,35	1,65 ±0,27	2,15 ±0,74	1,69 ±0,81	1,52 ±0,2	1,97 ±0,49	1,89 ±0,36	1,74 ±0,25	1,68 ±0,39	1,27 ±0,31	1,68 ±0,48	0,95 ±0,25	1,67 ±0,11
n	22	19	9	5	34	20	16	36	9	20	6	10	199
N	83	117	112	108	211	158	113	289	85	201	68	107	1652
Σ średnic tlenków i wodorotlenków żelaza	41,32	31,29	19,36	8,45	51,80	39,38	30,24	62,47	15,11	25,42	10,09	9,50	332,17
Σ wszystkich średnic	137,63	208,24	171,50	172,24	330,72	301,61	174,42	469,01	142,18	290,49	131,59	184,74	2 714,38
S	0,84	0,59	1,13	0,92	0,61	1,11	0,73	0,76	0,59	0,71	0,60	0,40	0,82
V [%]	45	36	53	55	40	56	38	44	35	56	35	42	49

**K** — kobieta, **M** — mężczyzna, **P** — palący, **N** — niepalący, **kop.** — były pracownik kopalni.

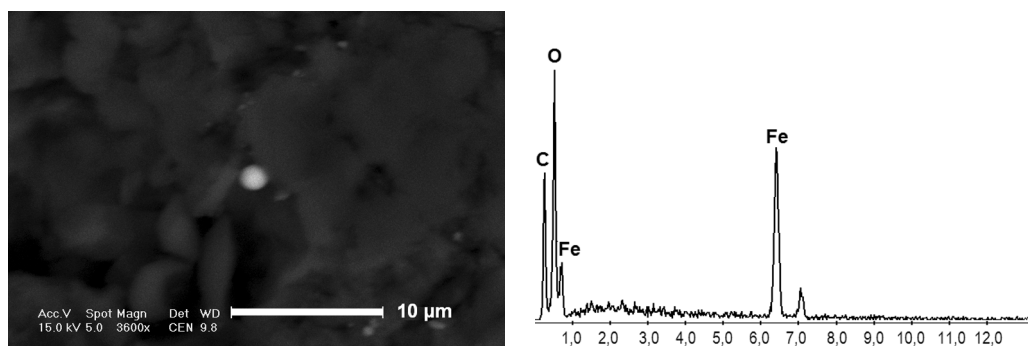


**Fot. 21.** Fotografia wykonana techniką BSE ostrokrawędzistej cząstki tlenku żelaza w próbce P22 (centralna część zdjęcia), z użyciem SEM, oraz spektrum EDS

Cząstki tlenków żelaza (hematytu, magnetytu, wüstytu) znane są z pyłów atmosferycznych Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego (JABŁOŃSKA, 2003; JABŁOŃSKA i in., 2003), dlatego ich obecność w tkankach płucnych osób zamieszkujących konurbację katowicką nie jest zaskoczeniem.

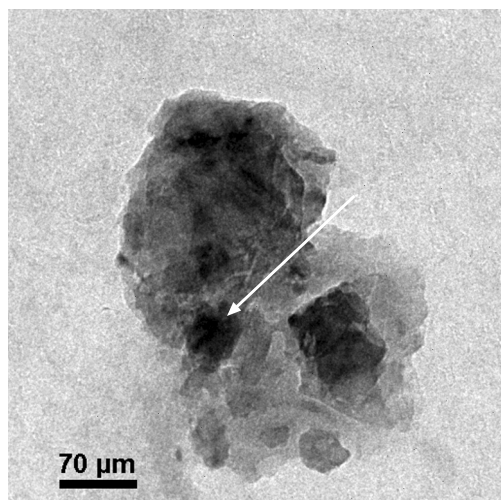
Podobnie jak w pyłach atmosferycznych, również w płucach cząstki tlenków żelaza występowały zarówno w formach ostrokrawędzistych (fot. 21), jak i kulistych o gładkich powierzchniach (fot. 22).

Na podstawie analiz mikrodyfrakcyjnych pojedynczych cząstek stwierdzono występowanie goethytu (fot. 23, tabela 27), hematytu i magnetytu (fot. 24, tabela 28—29) oraz ferrihydrytu (fot. 25, tabela 30) i wüstytu (fot. 26, tabela 31).

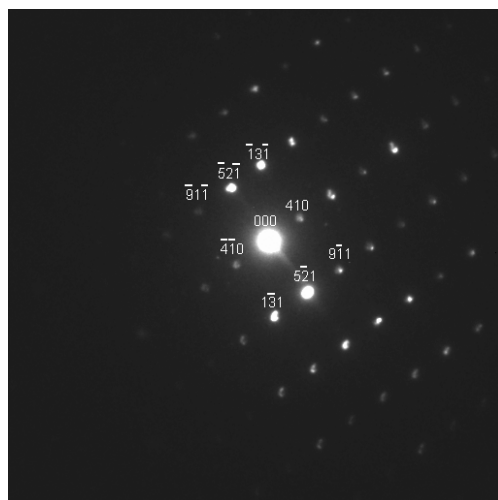


**Fot. 22.** Fotografia wykonana techniką BSE kulistej cząstki tlenku żelaza w próbce P27, z użyciem SEM, ze spektrum EDS

a)

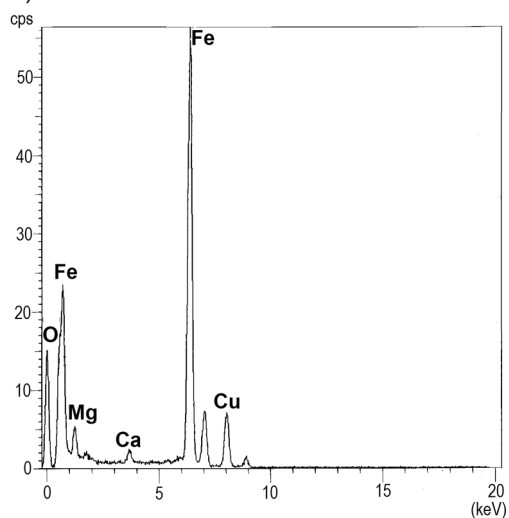


b)



**Fot. 23.** Zdjęcie cząstki o składzie goethytu (zaznaczona strzałką) (a), elektronowy obraz dyfrakcyjny cząstki — oś pasa  $[\bar{1} \ 4 \ 13]$  (b), spektrum EDS (c). Próbką P39

c)



**Tabela 27.** Porównanie odległości międzypłaszczyznowych cząstki z próbki P39 (fot. 23) z danymi dla wzorca goethytu [amscd\_0002226]. Oś pasa  $[\bar{1} \ 4 \ 13]$

(hkl)	$(\bar{4} \ \bar{1} \ 0)$	$(1 \ \bar{3} \ 1)$	$(5 \ \bar{2} \ 1)$	$(9 \ \bar{1} \ 1)$
$R$ [mm]	11	21	18	20
$d_{\text{eksp.}}$ [Å]	1,992	0,977	1,157	1,005
$d_{\text{wzorca}}$ [Å]	1,914	0,976	1,603	1,009
$\Phi_{\text{eksp.}}$	57,65	88,19	119,72	
$\Phi_{\text{wzorca}}$	57,22	87,86	119,65	



**Tabela 28.** Porównanie odległości międzypłaszczyznowych cząstki z próbki P36 (fot. 24) z danymi dla wzorca hematytu [amscd\_0002226]. Oś pasa  $[2 \bar{2} \bar{1}]$ 

(hkl)	$(\bar{1} \ 2 \ \bar{6})$	$(1 \ 4 \ \bar{6})$	$(2 \ 2 \ 0)$	$(3 \ 0 \ 6)$
$R$ [mm]	10,5	20	14	15
$d_{\text{eksp.}}$ [Å]	1,680	0,896	1,277	1,201
$d_{\text{wzorca}}$ [Å]	1,696	0,880	1,260	1,228
$\Phi_{\text{eksp.}}$	42,19	72,84	115,95	
$\Phi_{\text{wzorca}}$	41,11	70,32	113,31	

**Tabela 29.** Porównanie odległości międzypłaszczyznowych cząstki pochodzącej z próbki P36 (fot. 24) z danymi dla wzorca magnetytu [amscd\_0002226]. Oś pasa  $[15 \bar{4} \ 7]$ 

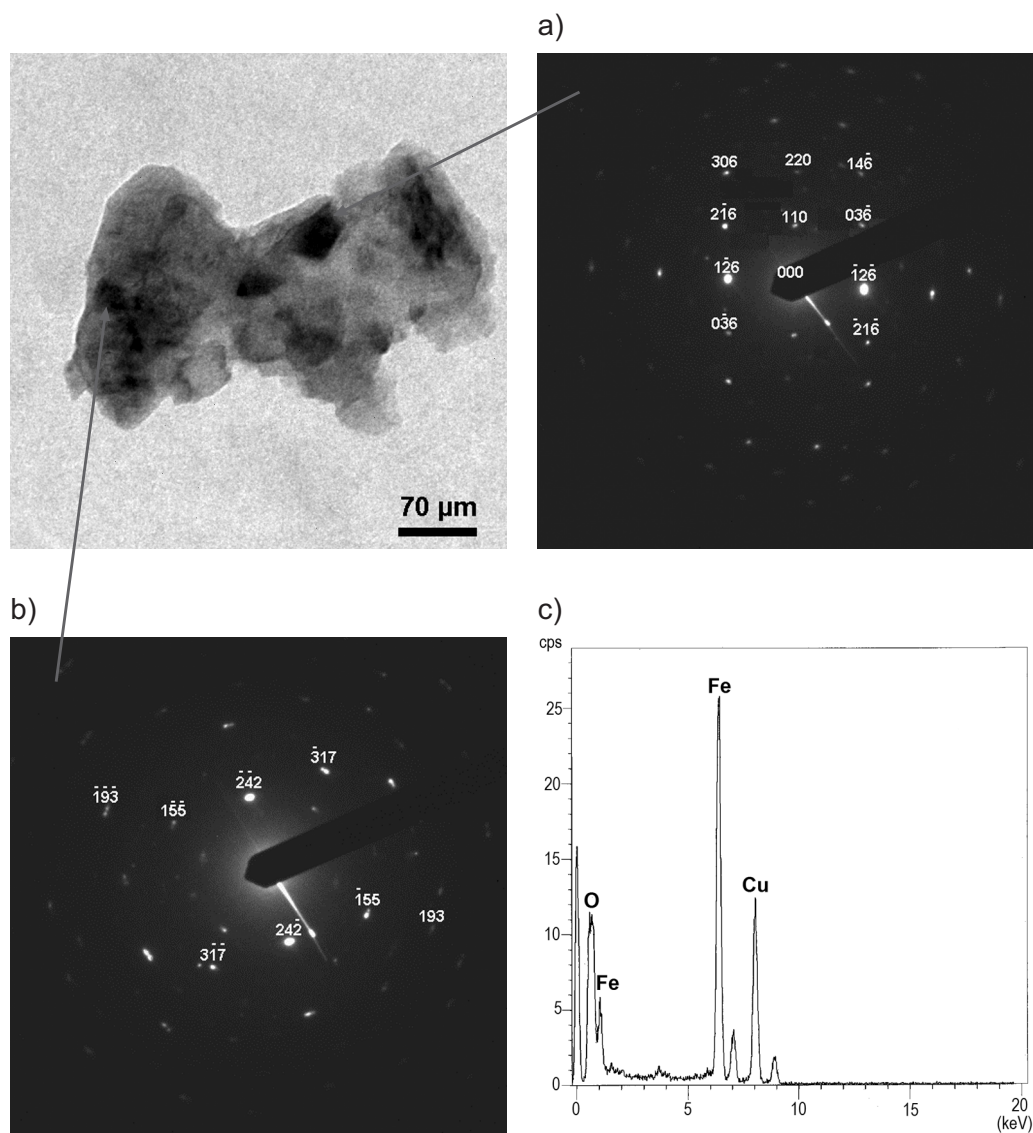
(hkl)	$(\bar{2} \ \bar{4} \ 2)$	$(\bar{1} \ \bar{9} \ \bar{3})$	$(1 \ \bar{5} \ \bar{5})$	$(3 \ \bar{1} \ \bar{7})$
$R$ [mm]	12,5	25	18	19
$d_{\text{eksp.}}$ [Å]	1,721	0,863	1,167	1,118
$d_{\text{wzorca}}$ [Å]	1,714	0,880	1,175	1,093
$\Phi_{\text{eksp.}}$	45,28	74,11	112,77	
$\Phi_{\text{wzorca}}$	46,78	76,78	115,16	

**Tabela 30.** Porównanie odległości międzypłaszczyznowych cząstki z próbki P36 (fot. 25) z danymi dla wzorca ferrihydrytu [amscd\_0012028]. Oś pasa  $[\bar{7} \ 1 \ 2]$ 

(hkl)	$(\bar{1} \ 1 \ \bar{4})$	$(\bar{2} \ 0 \ \bar{7})$	$(\bar{1} \ \bar{1} \ \bar{3})$	$(0 \ \bar{2} \ 1)$
$R$ [mm]	10	20	14	15
$d_{\text{eksp.}}$ [Å]	1,747	0,933	1,329	1,249
$d_{\text{wzorca}}$ [Å]	1,728	0,925	1,335	1,267
$\Phi_{\text{eksp.}}$	42,19	72,84	115,95	
$\Phi_{\text{wzorca}}$	41,08	71,61	115,74	

**Tabela 31.** Porównanie odległości międzypłaszczyznowych cząstki z próbki P30 (fot. 26) z danymi dla wzorca wüstytu [amscd\_0002758]. Oś pasa  $[3 \ 4 \ 4]$ 

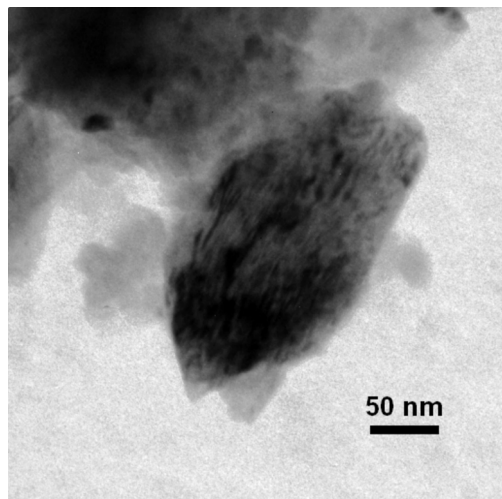
(hkl)	$(0 \ 1 \ \bar{1})$	$(\bar{4} \ 2 \ 1)$	$(\bar{4} \ 1 \ 2)$	$(\bar{4} \ 0 \ 3)$
$R$ [mm]	11	21	18	21
$d_{\text{eksp.}}$ [Å]	1,918	0,976	1,154	1,003
$d_{\text{wzorca}}$ [Å]	1,937	0,985	1,148	0,990
$\Phi_{\text{eksp.}}$	57,66	88,20	119,72	
$\Phi_{\text{wzorca}}$	59,18	89,76	120,47	



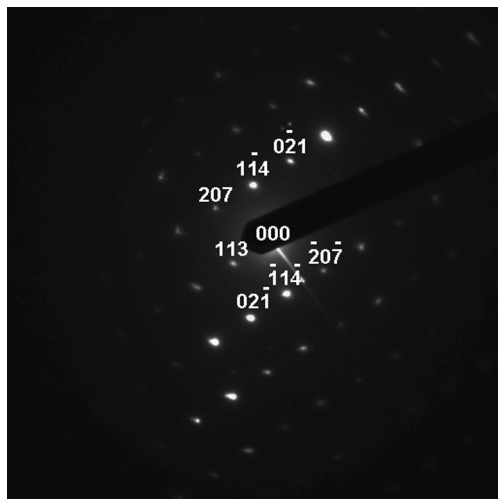
**Fot. 24.** Cząstka (zaznaczona strzałką) o strukturze hematytu (a), wraz z elektronowym obrazem dyfrakcyjnym — oś pasa  $[2\ \bar{2}\ \bar{1}]$ , oraz cząstka o strukturze magnetytu (b) (oznaczona strzałką) z elektronowym obrazem dyfrakcyjnym — oś pasa  $[15\ \bar{4}\ 7]$ ; przykładowe spektrum EDS (c).  
Próbka P36



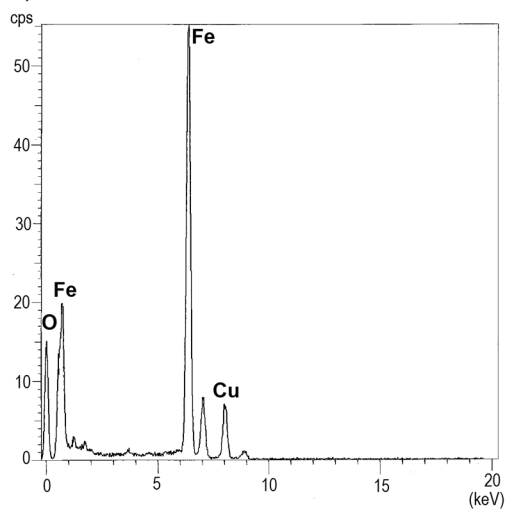
a)



b)

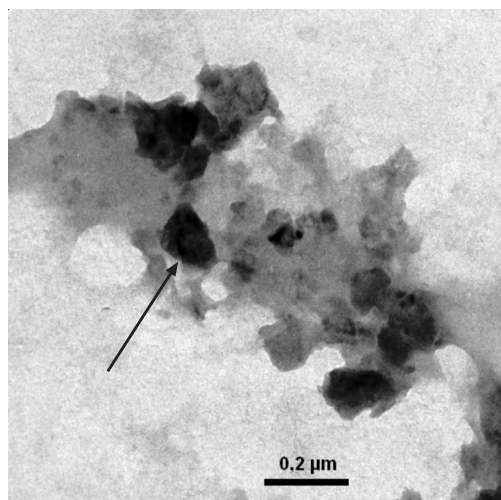


c)

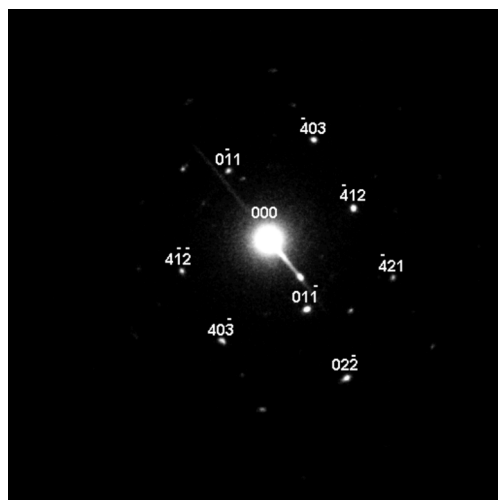


**Fot. 25.** Cząstka w próbce P36 odpowiadająca ferrihydritowi (a), analiza TEM; jej elektronowy obraz dyfrakcyjny (b), oś pasa  $[\bar{7} 1 2]$ ; spektrum EDS (c)

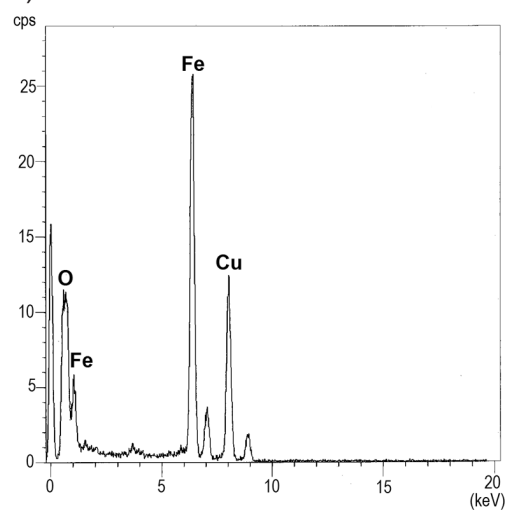
a)



b)



c)



**Fot. 26.** Cząstka (zaznaczona strzałką), najprawdopodobniej o strukturze wüstytu, w próbce P30 (a); elektronowy obraz dyfrakcyjny (b) — oś pasa [3 4 4]; spektrum EDS (c)

### 6.2.2.3. Chlorek sodu i chlorek potasu (halit i sylwin)

Cząstki o składzie halitu i sylwinu powstały najprawdopodobniej w wyniku suszenia próbek przygotowywanych do analiz mineralogicznych. W czasie suszenia preparatów przypuszczalnie doszło do wykrystalizowania halitu z roztworu soli fizjologicznej zawartej w płynach ustrojowych. Podobnie sylwin powstał prawdopodobnie z rozpuszczonych w płynach fizjologicznych związków potasu. Sylwin obserwowano o wiele rzadziej niż halit (średnio 1 cząstkę sylwinu na 10 cząstek halitu).

Rozmiary kryształów halitu i sylwinu wahają się w przedziale od 0,54  $\mu\text{m}$  do 5,05  $\mu\text{m}$ . Średnia wielkość cząstek wynosi  $1,69 \pm 0,15 \mu\text{m}$ . Kryształy halitu często tworzą skupienia w postaci agregatów. Średnią zawartość halitu i sylwinu szacowano na  $6,96 \pm 0,63 \text{ \%obj.}$  (tabela 10, 32).

Najwyższą zawartość halitu i sylwinu, wynoszącą 8,73  $\text{\%obj.}$ , stwierdzono w próbce pochodzącej od najmłodszej kobiety, najniższą zaś obserwowano u najstarszej kobiety (1,94  $\text{\%obj.}$ ).

W analizowanych próbkach tkanek płuc mężczyzn najwyższą zawartość halitu i sylwinu (wynoszącą 8,92  $\text{\%obj.}$ ) stwierdzono u najmłodszego palącego mężczyzny, a najmniejszą zawartość (3,89  $\text{\%obj.}$ ) — u najstarszego palącego pracownika kopalni.

Udział procentowy chlorków sodu i potasu raczej nie zależy od płci. Średnia zawartość chlorków w przypadku mężczyzn wynosi 7,22  $\text{\%obj.}$  i jest nieco wyższa od

**Tabela 32.** Zestawienie zawartości chlorków (halitu i sylwinu) w składnikach mineralnych tkanki

Płeć, wiek	K 18	K 54	K 65	K 82	M 30	M 46
Palący/Niepalący	P	N	N	N	P	P
Numer próbki	P28	P21	P24	P30	P27	P23
Zawartość chlorków	<b>8,73</b> <b><math>\pm 0,24</math></b>	<b>8,71</b> <b><math>\pm 1,09</math></b>	<b>5,87</b> <b><math>\pm 0,85</math></b>	<b>1,94</b> <b><math>\pm 0,47</math></b>	<b>8,92</b> <b><math>\pm 0,33</math></b>	<b>6,82</b> <b><math>\pm 0,09</math></b>
$d$ min. [ $\mu\text{m}$ ]	0,87	0,77	0,54	1,20	0,55	0,76
$d$ max [ $\mu\text{m}$ ]	2,01	5,04	3,27	2,10	3,27	1,32
$d$ śr. [ $\mu\text{m}$ ]	<b>1,50</b> <b><math>\pm 0,24</math></b>	<b>3,02</b> <b><math>\pm 1,26</math></b>	<b>1,68</b> <b><math>\pm 0,78</math></b>	<b>1,67</b> <b><math>\pm 0,33</math></b>	<b>1,55</b> <b><math>\pm 0,22</math></b>	<b>1,08</b> <b><math>\pm 0,05</math></b>
$n$	8	6	6	2	19	19
$N$	83	117	112	108	211	158
$\Sigma$ średnic chlorków	12,02	18,14	10,07	3,34	29,51	20,58
$\Sigma$ wszystkich średnic	137,63	208,24	171,50	172,24	330,72	301,61
$S$	0,34	1,57	0,98	0,24	0,48	0,11
$V$ [%]	<b>23</b>	<b>52</b>	<b>58</b>	<b>14</b>	<b>31</b>	<b>10</b>

K — kobieta, M — mężczyzna, P — palący, N — niepalący, **kop.** — były pracownik kopalni.

średniej dla kobiet, liczącej 6,33 %obj. Podobne zawartości chlorków występują u osób palących (7,43 %obj.) oraz niepalących (6,06 %obj.).

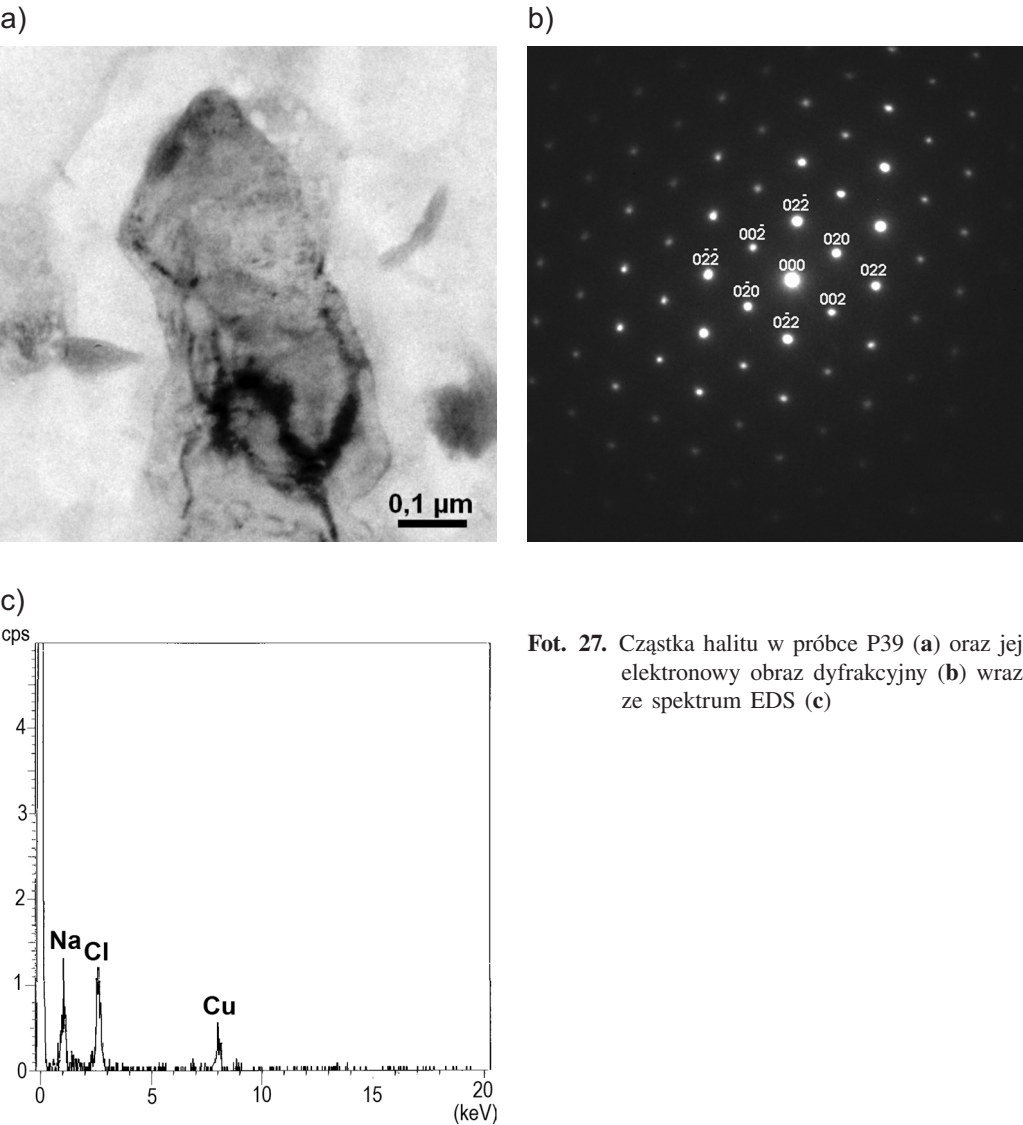
Obserwacje mikroskopowe TEM potwierdziły krystaliczną strukturę chlorku sodu pasującą do wzorca halitu [amscd\_0000641] (fot. 27, tabela 33), natomiast struktura chlorku potasu jest zgodna z wzorcem sylwinu [amscd\_1011127] (fot. 28, tabela 34).

**Tabela 33.** Porównanie odległości międzypłaszczyznowych cząstki z próbki P39 (fot. 25) z danymi dla wzorca halitu [amscd\_0000641]. Oś pasa [ $\bar{1}$  0 0]

(hkl)	(0 0 4)	(0 4 4)	(0 4 0)	(0 4 $\bar{4}$ )
$R$ [mm]	17	24	17	24
$d_{\text{eksp.}}$ [Å]	1,370	0,965	1,356	0,963
$d_{\text{wzorca}}$ [Å]	1,363	0,964	1,363	0,964
$\Phi_{\text{eksp.}}$	45,34	90,12	134,69	
$\Phi_{\text{wzorca}}$	45,00	90,00	135,00	

płucnej [%obj.] oraz rozmiary cząstek

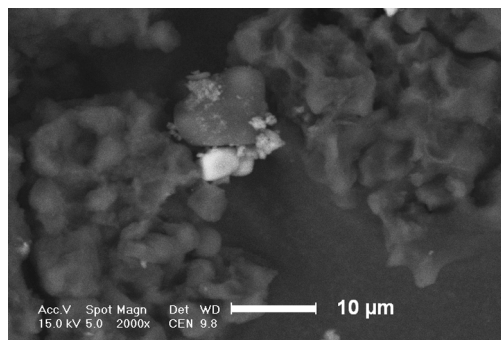
M 53	M54	M 74	M 81	M 82	M 87	Całość
N	P	P	P kop.	N	P kop.	
P26	P31	P36	P22	P39	P37	
<b>5,83</b> <b>±0,15</b>	<b>6,61</b> <b>±0,59</b>	<b>6,38</b> <b>±0,18</b>	<b>5,44</b> <b>±0,46</b>	<b>4,81</b> <b>±0,2</b>	<b>3,89</b> <b>±0,15</b>	<b>6,96</b> <b>±0,63</b>
0,55	0,79	0,95	1,43	1,60	1,73	0,54
1,82	4,19	2,11	3,03	2,85	3,00	5,04
<b>1,27</b> <b>±0,12</b>	<b>2,07</b> <b>±0,37</b>	<b>1,51</b> <b>±0,18</b>	<b>2,26</b> <b>±0,39</b>	<b>2,11</b> <b>±0,23</b>	<b>2,39</b> <b>±0,15</b>	<b>1,69</b> <b>±0,15</b>
8	15	6	7	3	3	112
113	289	85	201	68	107	1 652
10,17	31,01	9,07	15,81	6,33	7,18	188,81
174,42	469,01	142,18	290,49	131,59	184,74	2 714,38
0,17	0,74	0,23	0,52	0,20	0,13	0,79
<b>14</b>	<b>36</b>	<b>15</b>	<b>23</b>	<b>10</b>	<b>5</b>	47



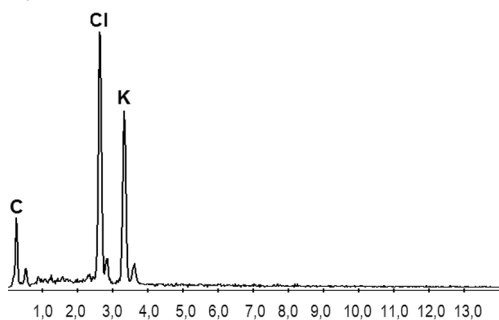
**Tabela 34.** Porównanie odległości międzypłaszczyznowych cząstki z próbki P21 z danymi dla wzorca sylwinu [amscd\_1011127]. Oś pasa [0 1 0] (fot. 28)

(hkl)	$(\bar{2} 0 4)$	$(2 0 6)$	$(4 0 2)$	$(6 0 \bar{2})$
$R$ [mm]	16,5	24	17	23,5
$d_{\text{eksp.}}$ [Å]	1,409	0,990	1,397	0,995
$d_{\text{wzorca}}$ [Å]	1,404	0,992	1,403	0,992
$\Phi_{\text{eksp.}}$	45,06	89,68	134,56	
$\Phi_{\text{wzorca}}$	45,00	90,00	135,00	

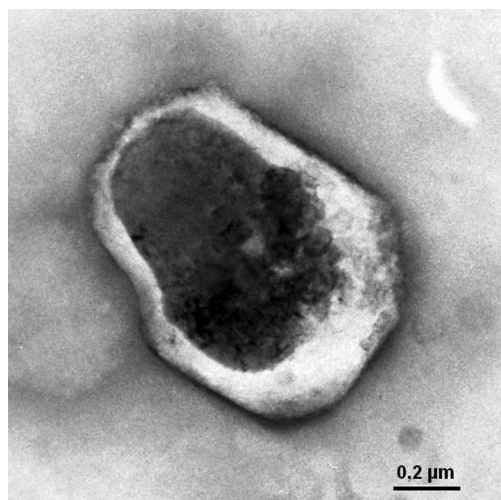
a)



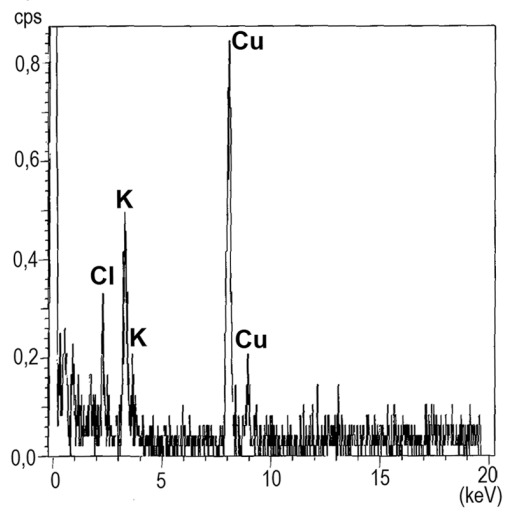
b)



c)

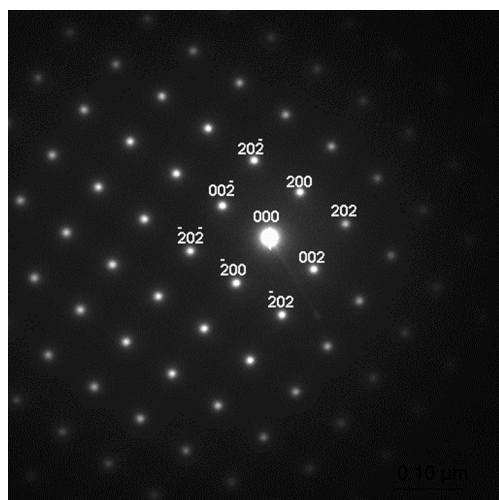


d)



**Fot. 28.** Cząstki chlorku potasu: obraz BSE (a); analiza SEM wraz ze spektrum EDS w próbce P30 (b); fotografia TEM cząstki w próbce P21 (c); spektrum EDS (d) oraz elektronowy obraz dyfrakcyjny (e)

e)



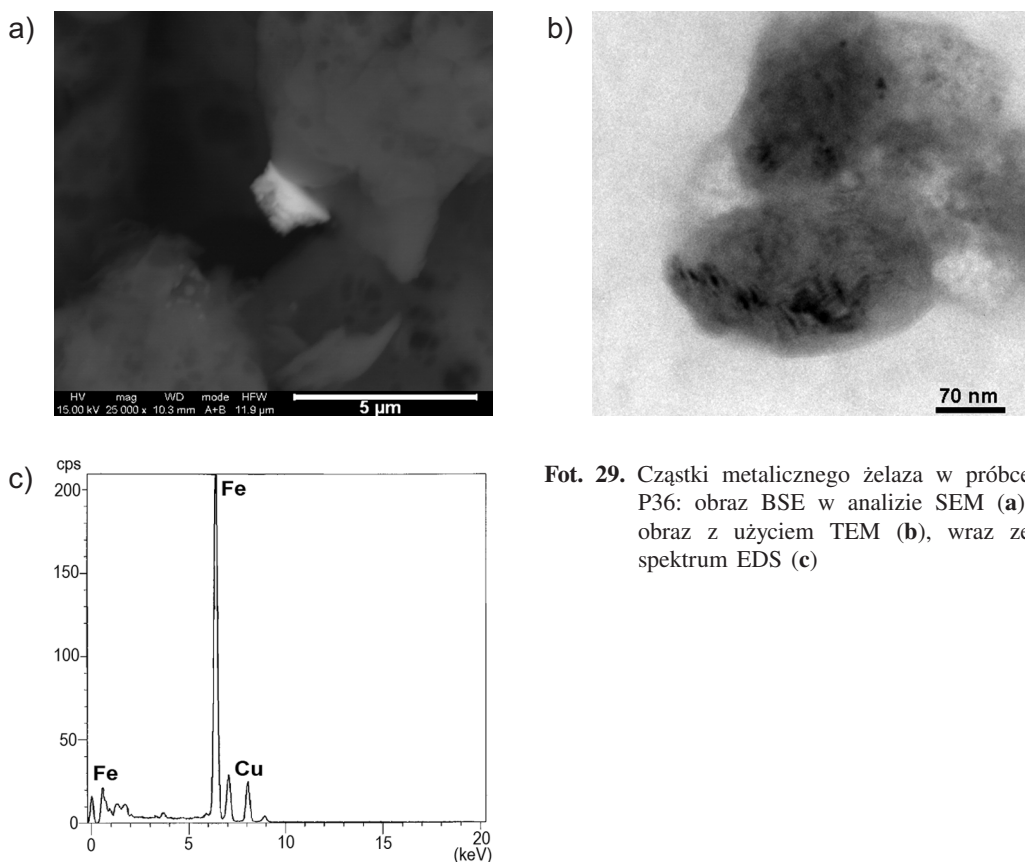
### 6.2.3. Składniki akcesoryczne występujące w tkankach płucnych

#### 6.2.3.1. Żelazo metaliczne i stopy metali

Cząstki metalicznego żelaza obserwowano we wszystkich próbkach (tabela 35). Ich średnia zawartość w tkankach płuc wynosiła 2,24 %obj. (tabela 10, 35).

Najniższą zawartość metalicznego żelaza, wynoszącą 0,57 %obj., stwierdzono w tkance płuc najstarszej niepalącej kobiety, natomiast jego najwyższą zawartość (3,96 %obj.) odnotowano w próbce 46-letniego mężczyzny (tabela 35). Średnia zawartość tego składnika w próbkach tkanki płucnej kobiet wynosiła 1,93 %obj., a w przypadku mężczyzn 2,28 %obj. Zawartość metalicznego żelaza jest podobna w tkance płucnej osób palących (średnia 2,25 %obj.) i niepalących (średnia 2,06 %obj.).

Rozmiary cząstek metalicznego żelaza mieściły się w przedziale od 0,42  $\mu\text{m}$  do 4,93  $\mu\text{m}$ . Średnia ich wielkość wynosiła  $1,74 \pm 0,36 \mu\text{m}$ . Cząstki te miały zazwyczaj chropowatą powierzchnię (fot. 29). Analizy TEM wykazały krystaliczny charakter



**Fot. 29.** Cząstki metalicznego żelaza w próbce P36: obraz BSE w analizie SEM (a), obraz z użyciem TEM (b), wraz ze spektrum EDS (c)

Tabela 35. Zestawienie zawartości metalicznego żelaza w składnikach mineralnych tkanki płucnej [%obj.] oraz rozmiary cząstek

Płeć, wiek	K 18	K 54	K 65	K 82	M 30	M 46	M 53	M 54	M 74	M 81	M 82	M 87	Całość
Palący/Niepalący	P	N	N	N	P	P	N	P	P	P kop.	N	P kop.	
Numer próbki	P28	P21	P24	P30	P27	P23	P26	P31	P36	P22	P39	P37	
Zawartość metaliczne- go żelaza	1,97 ±0,15	3,47 ±0,89	2,42 ±1,84	0,57 —	1,61 ±0,19	3,96 ±1,13	2,48 ±0,14	1,90 ±2,46	1,57 ±0,34	2,32 ±1,99	1,49 —	2,41 ±1,04	2,24 ±1,50
d min. [µm]	0,43	1,24	0,42	0,62	0,57	1,02	0,57	0,45	0,92	0,76	1,21	0,66	0,42
d max [µm]	1,11	3,67	4,01	1,23	1,28	4,03	1,28	4,93	1,29	4,46	2,49	2,81	4,93
d śr. [µm]	0,90 ±0,09	2,41 ±0,89	2,08 ±1,84	0,97	1,06 ±0,08	2,98 ±0,98	1,08 ±0,10	2,23 ±1,23	1,11 ±0,24	2,25 ±1,62	1,96 —	1,48 ±0,85	1,74 ±0,36
n	3	3	2	1	5	4	4	4	2	3	1	3	35
N	83	117	112	108	211	158	113	289	85	201	68	107	1 652
Σ średnic metaliczne- go żelaza	2,71	7,23	4,16	0,97	5,31	11,93	4,32	8,91	2,23	6,74	1,96	4,45	60,91
Σ wszystkich średnic	137,63	208,24	171,50	172,24	330,72	301,61	174,42	469,01	142,18	290,49	131,59	184,74	2 714,38
S	0,08	0,78	1,32	0,00	0,10	1,00	0,10	1,25	0,17	1,43	0,00	0,75	1,08
V [%]	8	33	64	0	9	34	9	56	15	64	0	50	62

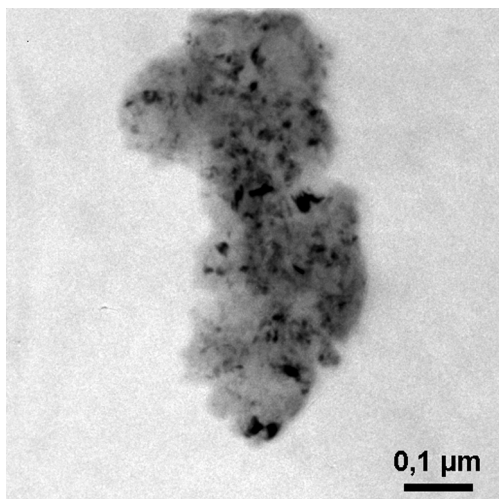
K — kobieta, M — mężczyzna, P — palący, N — niepalący, kop. — były pracownik kopalni.



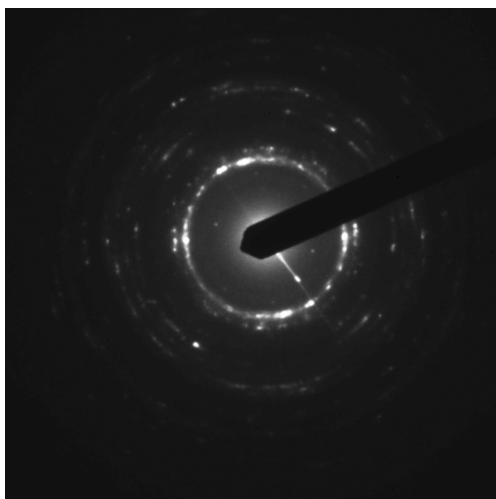
cząstek, jednak niska jakość elektronogramów nie pozwoliła na precyzyjne obliczenia odległości międzypłaszczyznowych.

Cząstki o składzie stopów metali obserwowano rzadko. Stwierdzono je we wszystkich próbkach tkanek pochodzących od mężczyzn oraz tkankach kobiet niepalących w średnim wieku. Nie zaobserwowano ich w próbce tkanek pochodzących od najmłodszej i najstarszej kobiety. Wśród analizowanych cząstek wyróżniono stopy Fe-Cr-Ni (fot. 30) oraz inne stopy, np. Cu-Ni-Zn (fot. 31).

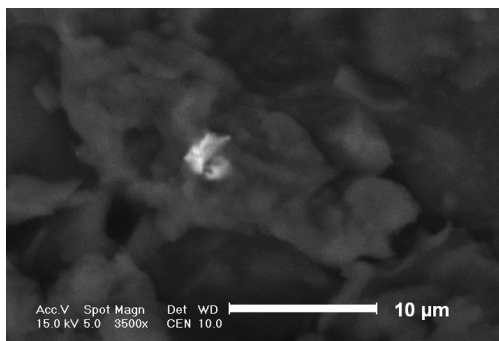
a)



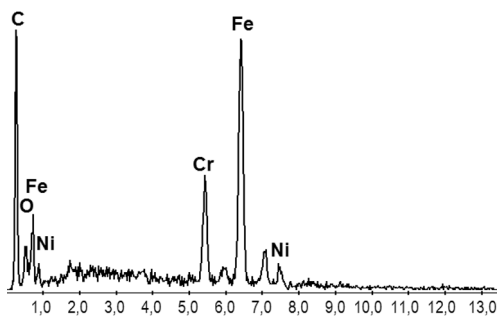
b)



c)



d)



**Fot. 30.** Cząstki o składzie stali narzędziowej: w próbce P36 (analiza TEM) (a); elektronowy obraz dyfrakcyjny (b) oraz obraz BSE (c); analiza SEM w próbce P31, razem ze spektrum EDS (d)

Średnia zawartość stopów metali Cu, Zn, Fe, Ni, Cr w analizowanych próbkach tkanki płucnej osób mieszkających w konurbacji katowickiej wynosi 2,27 %obj. Zawartość tego rodzaju cząstek w przypadku kobiet średnio wynosiła 1,38 %obj., a u mężczyzn 2,59 %obj. Średnia zawartość tych stopów w tkankach osób palących i niepalących była bardzo podobna i wynosiła odpowiednio — 2,38 %obj. i 2,07 %obj.

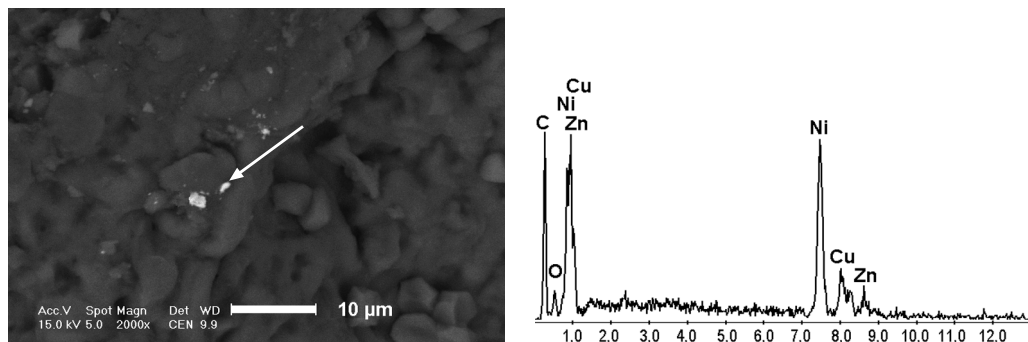
**Tabela 36.** Zestawienie zawartości stopów metali (Fe, Cr, Ni, Cu, Zn) w składnikach mineralnych tkanki płucnej [%obj.] oraz rozmiary cząstek

Płeć, wiek	K 18	K 54	K 65	K 82	M 30	M 46	M 53	M 54	M 74	M 81	M 82	M 87
Palący/Niepalący	P	N	N	N	P	P	N	P	P	P kop.	N	P kop.
Numer próbki	P28	P21	P24	P30	P27	P23	P26	P31	P36	P22	P39	P37
Zawartość stopów me- tali (stal, Cu, Zn, Fe)	n.s.	2,22 ±1,50	2,85 ±1,51	n.s.	2,93 ±0,46	4,11 ±0,79	2,43 ±0,15	1,64 ±0,7	3,79 ±0,21	1,25 ±0,76	3,02	3,21 ±1,15
d min. [µm]	—	0,46	0,50	—	0,59	0,92	0,57	0,95	1,54	0,22	3,95	1,34
d max [µm]	—	3,92	3,75	—	1,97	4,33	1,27	2,20	2,28	1,44	4,01	4,33
d sr. [µm]	—	1,54 ±1,23	1,22 ±1,07	—	1,21 ±0,23	2,48 ±0,71	1,06 ±0,11	1,53 ±0,31	1,79 ±0,21	0,60 ±0,31	3,98	2,97 ±1,40
n	n.s.	3	4	n.s.	8	5	4	5	3	6	1	2
N	83	117	112	108	211	158	113	289	85	201	68	107
Σ średnic stopów me- tali	—	4,62	4,89	—	9,70	12,39	4,24	7,67	5,38	3,62	3,98	5,94
Σ wszystkich średnic	137,63	208,24	171,50	172,24	330,72	301,61	174,42	469,01	142,18	290,49	131,59	184,74
S	—	1,08	1,09	—	0,33	0,81	0,11	0,36	0,19	0,39	—	1,01
V [%]	—	70	89	—	27	33	10	23	10	64	—	34

n.s. — nie stwierdzono; K — kobieta, M — mężczyzna, P — palący, N — niepalący, kop. — były pracownik kopalni.

Kształty cząstek tworzących stopy metali były zazwyczaj ostrokrawędziste o chropowatych powierzchniach. Ich rozmiary zawierały się w przedziale od 0,25  $\mu\text{m}$  do 4,33  $\mu\text{m}$ , ze średnią wartością  $1,58 \pm 0,3 \mu\text{m}$  (tabela 36).

Najwyższą zawartość stopów metali w przypadku mężczyzn (wynoszącą 4,11 %obj.) obserwowano w tkance płucnej palącego 46-letniego mężczyzny, podczas gdy najniższą zawartość (0,60 %obj.) stwierdzono w tkance płucnej 81-letniego palącego mężczyzny, który pracował w kopalni.



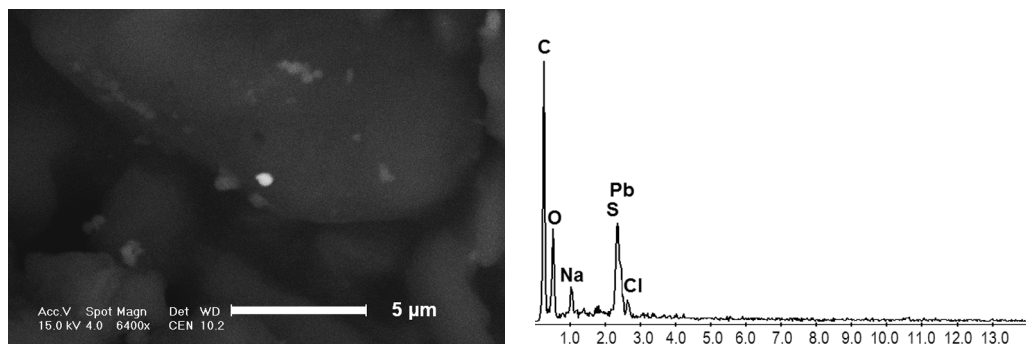
**Fot. 31.** Zdjęcie cząstki stopu Ni, Cu, Zn w tkance płucnej (próbka P21) wykonane techniką BSE, z użyciem SEM, wraz ze spektrum EDS

Badania strukturalne przeprowadzone za pomocą TEM (fot. 30) potwierdziły polikrystaliczny charakter analizowanych cząstek stopów metali Fe, Cr, Ni.

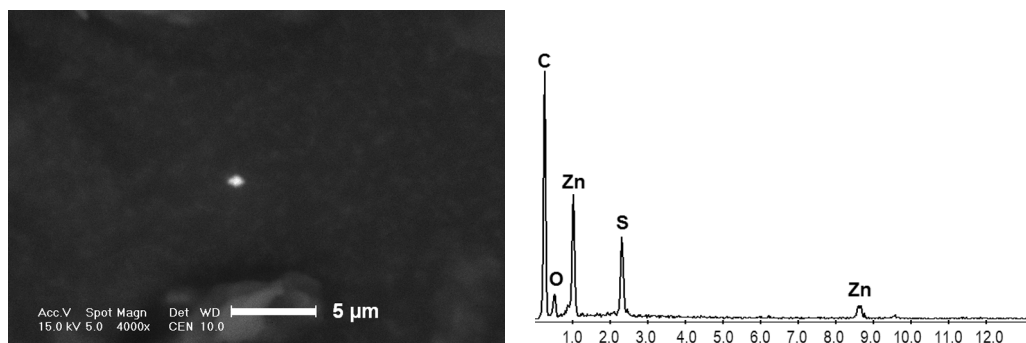
### 6.2.3.2. Siarczki (ołowiu, cynku i żelaza)

W tkance płucnej obserwowano cząstki siarczków ołowiu (najprawdopodobniej galeny) (fot. 32), cynku (fot. 33) oraz żelaza (fot. 34). Obecność siarczków potwierdzają wyniki analiz EDS pojedynczych cząstek, ujawniające w widmach EDS silne piki siarki. Próbkę analizowaną było w trybie środowiskowym, tzn. bez napylenia węglem i przy ciśnieniu 0,3 Torra. Rozmiary cząstek poniżej 3  $\mu\text{m}$  są porównywalne ze średnicą wiązki pierwotnych elektronów (nominalnie 1  $\mu\text{m}$ ), stąd można wnioskować, że piki tlenu oraz węgla widoczne w widmach EDS pochodzą z otaczającej badane cząstki materii organicznej (tkanki płucnej). Wysokość piku siarki jest równa wysokości piku związanego z nią metalu lub intensywność piku siarki jest nieco niższa od związanego z nią metalu, ale o wiele wyższa od piku tlenu, co jednoznacznie wskazuje, że pik siarki związany jest z siarczkiem, a nie siarczanem. Średnia zawartość siarczków w tkance płucnej wynosi  $2,65 \pm 1,11 \text{ %obj.}$  (tabele 10, 37).

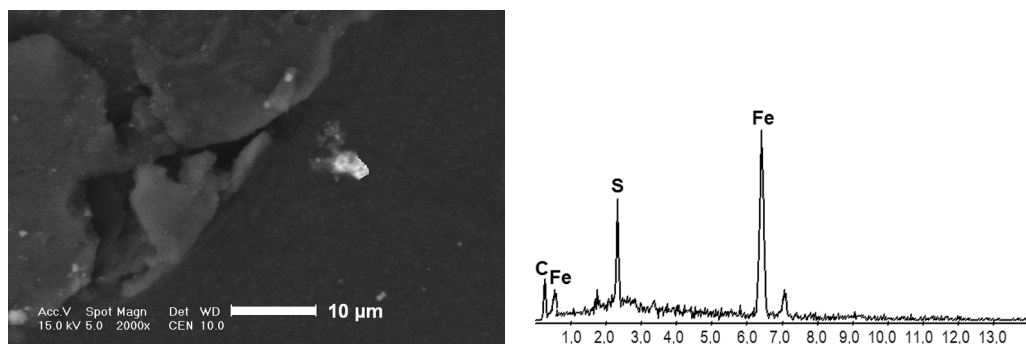
Ziarna siarczków ołowiu, cynku oraz żelaza miały ostrokrawędziste brzegi o gładkich powierzchniach. Ich średnia wielkość wynosiła  $1,36 \pm 0,22 \mu\text{m}$  (tabela 37).



**Fot. 32.** Cząstka o składzie siarczku ołowiu (najprawdopodobniej galeny) w tkance płucnej (próbka P24). Obraz BSE oraz spektrum EDS



**Fot. 33.** Fotografia cząstki o składzie ZnS w tkance płucnej (próbka P31) wykonana techniką BSE, z użyciem SEM, oraz widmo EDS



**Fot. 34.** Zdjęcie cząstki o składzie siarczku żelaza (próbka P27) wykonane techniką BSE, z użyciem SEM, oraz widmo EDS

Cząstki o składzie siarczków obserwowano we wszystkich analizowanych próbkach. Ich zawartość mieściła się w przedziale od 1,38 %obj. w tkance płucnej 54-letniego palącego mężczyzny do 5,37 %obj. w tkance płucnej najstarszego, 87-letniego palącego mężczyzny, pracownika kopalni (tabela 37).

**Tabela 37.** Zestawienie zawartości siarczków w składnikach mineralnych tkanki płucnej [%obj.] oraz rozmiary cząstek

Płeć, wiek	K 18	K 54	K 65	K 82	M 30	M 46	M 53	M54	M 74	M 81	M 82		M 87	Całość
											N	P		
Pałac/Niepałac	P	N	N	N	P	P	N	P	P	P kop.	N	P	P kop.	
Numer próbki	P28	P21	P24	P30	P27	P23	P26	P31	P36	P22	P39	P37		
Zawartość siarczków (Zn, Pb, Fe)	<b>1,74</b> <b>±0,26</b>	<b>2,42</b> <b>±1,28</b>	<b>2,70</b> <b>±0,54</b>	<b>3,26</b> <b>±0,86</b>	<b>3,30</b> <b>±1,02</b>	<b>1,58</b> <b>±0,81</b>	<b>3,49</b> <b>±1,43</b>	<b>1,38</b> <b>±1,39</b>	<b>3,11</b> <b>±0,35</b>	<b>2,20</b> <b>±0,43</b>	<b>3,90</b> <b>±0,13</b>	<b>5,37</b> <b>±0,58</b>	<b>2,65</b> <b>±1,11</b>	
d min. [µm]	0,62	0,34	0,54	0,74	0,64	0,46	0,85	0,37	0,77	0,56	1,21	0,89	0,34	
d max [µm]	1,19	2,99	2,00	2,78	3,72	2,00	4,08	3,17	2,11	2,27	3,60	3,60	4,08	
d śr. [µm]	<b>0,80</b> <b>±0,15</b>	<b>1,26</b> <b>±0,90</b>	<b>1,16</b> <b>±0,38</b>	<b>1,87</b> <b>±0,86</b>	<b>1,37</b> <b>±0,63</b>	<b>0,95</b> <b>±0,36</b>	<b>2,03</b> <b>±1,43</b>	<b>0,92</b> <b>±0,52</b>	<b>1,47</b> <b>±0,35</b>	<b>1,28</b> <b>±0,27</b>	<b>2,57</b> <b>±0,16</b>	<b>1,65</b> <b>±0,53</b>	<b>1,36</b> <b>±0,22</b>	
n	3	4	4	3	8	5	3	7	3	5	2	6	53	
N	83	117	112	108	211	158	113	289	85	201	68	107	1 652	
Σ średnic siarczków	2,40	5,05	4,64	5,62	10,93	4,76	6,09	6,47	4,41	6,40	5,14	9,91	71,82	
Σ wszystkich średnic	137,63	208,24	171,50	172,24	330,72	301,61	174,42	469,01	142,18	290,49	131,59	184,74	2 714,38	
S	0,13	0,92	0,39	0,76	0,90	0,41	1,26	0,71	0,31	0,31	0,12	0,66	0,80	
V [%]	<b>17</b>	<b>73</b>	<b>34</b>	<b>41</b>	<b>66</b>	<b>43</b>	<b>62</b>	<b>77</b>	<b>21</b>	<b>24</b>	<b>5</b>	<b>40</b>	<b>59</b>	

**K** — kobieta, **M** — mężczyzna, **P** — pałac, **N** — niepałac, **kop.** — były pracownik kopalni.

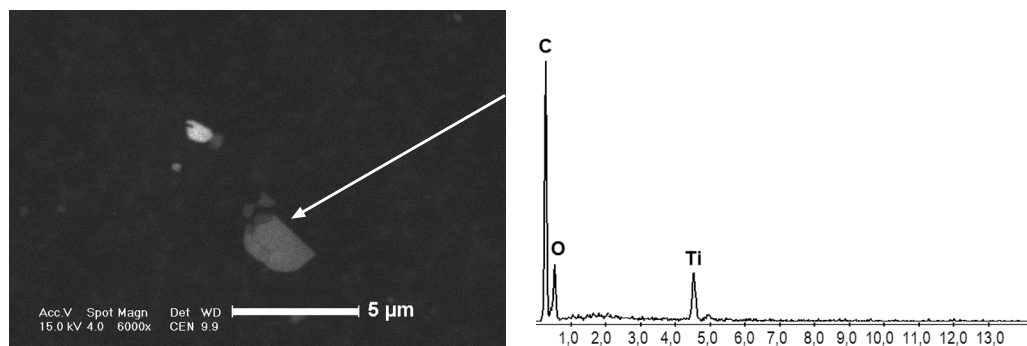
Średnia zawartość siarczków Pb, Zn i Fe w tkance płucnej kobiet wynosiła 2,57 %obj., w tkance płucnej mężczyzn 2,69 %obj., palących 2,46 %obj. oraz niepalących — 3,10 %obj. Zatem ilość siarczków w tkance płuc jest niezależna od płci i nałogu palenia papierosów, gdyż średnie wartości są w tych grupach zbliżone.

Badania przeprowadzone z użyciem TEM, niestety, nie pozwoliły na identyfikację poszczególnych siarczków ze względu na zbyt małe rozmiary cząstek. Stwierdzono jedynie, że cząstki siarczków mają struktury krystaliczne.

Siarczki ołowiu, cynku oraz żelaza są składnikami pyłów atmosferycznych Górnego Śląska (JABŁOŃSKA, 2003; JABŁOŃSKA i in., 2003).

### 6.2.3.3. Inne tlenki proste (niezawierające żelaza) oraz pozostałe tlenki złożone

Wśród składników akcesorycznych stwierdzono proste tlenki tytanu (fot. 35—36), cynku (fot. 37) i cyrkonu (fot. 38). Ponadto znaleziono tlenki złożone o składzie spineli, takich jak: magnesioferyt ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ), franklinit ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) oraz najprawdopodobniej hercynit ( $\text{Al}_2\text{FeO}_4$ ) i jakobsyt ( $\text{Fe}_2\text{MnO}_4$ ). Ogólną zawartość tlenków innych niż tlenki żelaza przedstawiono w tabeli 38, natomiast zawartość tlenków o charakterze spineli zestawiono w tabeli 39.



**Fot. 35.** Fotografia cząstki tlenku tytanu (zaznaczona strzałką) w próbce P22 wykonana techniką BSE, z użyciem SEM, wraz ze spektrum EDS

Rozmiary średnic zastępczych cząstek o składzie innych tlenków prostych oraz spineli mieszczą się w przedziale od 0,17 µm do 5,08 µm. Średnia zawartość tlenków prostych (niezawierających żelaza) wynosi  $2,21 \pm 0,90$  %obj. Tlenki stwierdzono wyłącznie w tkankach płucnych mężczyzn.

Wyniki z użyciem selektywnej dyfrakcji elektronów, tzw. SEAD (*Selected Area Electron Diffraction*), tlenku tytanu porównano z wzorcami polimorfów  $\text{TiO}_2$

**Tabela 38.** Zestawienie zawartości innych tlenków prostych (bez żelaza) w składnikach mineralnych tkanki płucnej [%obj.] oraz rozmiary cząstek

Płeć, wiek	K 18	K 54	K 65	K 82	M 30	M 46	M 53	M 54	M 74	M 81	M 82	M 87	Całość
Pałacę/Niepałacę	P	N	N	N	P	P	N	P	P	P kop.	N	P kop.	
Numer próbki	P28	P21	P24	P30	P27	P23	P26	P31	P36	P22	P39	P37	
Zawartość innych tlenków prostych (Ti, Zn, Cr, Al, Zr)	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	1,23 ±0,21	2,81 ±1,37	2,18 ±0,16	1,34 ±1,16	0,55	6,98 ±0,58	3,94 ±0,22	5,50 ±0,41	2,21 ±0,90
d min. [µm]	—	—	—	—	0,63	0,63	0,42	0,23	0,78	0,17	0,80	0,29	0,17
d max [µm]	—	—	—	—	1,33	4,46	0,99	2,97	0,78	3,17	1,96	2,28	4,46
d śr. [µm]	—	—	—	—	1,02 ±0,10	1,69 ±0,86	0,76 ±0,10	1,05 ±0,47	0,78	1,13 ±0,34	1,30 ±0,19	1,27 ±0,32	1,13 ±0,17
n	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	4	5	5	6	1	18	4	8	53
N	83	117	112	108	211	158	113	289	85	201	68	107	1 652
Σ średnic innych tlenków prostych	—	—	—	—	4,08	8,46	3,81	6,29	0,78	20,27	5,19	10,17	59,89
Σ wszystkich średnic	137,63	208,24	171,50	172,24	330,72	301,61	174,42	469,01	142,18	290,49	131,59	184,74	2 714,38
S	—	—	—	—	0,11	0,99	0,12	0,59	0,00	0,73	0,20	0,47	0,65
V [%]	—	—	—	—	10	58	15	57	0	64	15	37	57

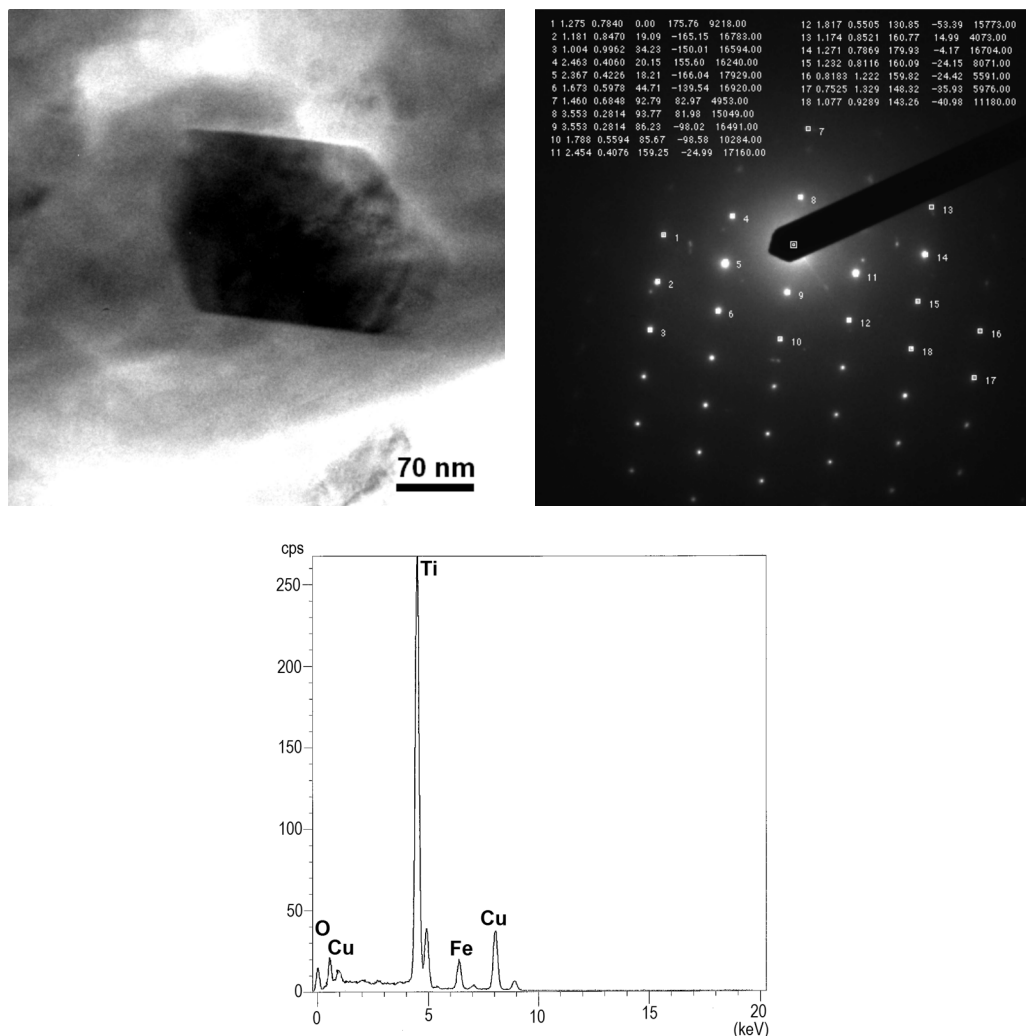
n.s. — nie stwierdzono; K — kobieta, M — mężczyzna, P — pałacę, N — niepałacę, kop. — były pracownik kopalni.

**Tabela 39.** Zestawienie zawartości tlenków o składzie spineli w składnikach mineralnych tkanki płucnej [%obj.] oraz rozmiary cząstek

Płeć, wiek	K 18	K 54	K 65	K 82	M 30	M 46	M 53	M54	M 74	M 81	M 82		M 87	Całość
											P kop.	N	P kop.	
Palący/Niepalący	P	N	N	N	P	P	N	P	P	P kop.	P22	P39	P37	
Numer próbki	P28	P21	P24	P30	P27	P23	P26	P31	P36					
Zawartość spineli	<b>3,66</b> <b>±0,42</b>	<b>1,00</b>	<b>1,23</b>	<b>n.s.</b>	<b>1,45</b> <b>±2,04</b>	<b>4,20</b> <b>±0,56</b>	<b>4,01</b> <b>±0,76</b>	<b>1,77</b> <b>±2,16</b>	<b>3,97</b> <b>±0,56</b>	<b>3,04</b> <b>±2,24</b>	<b>3,79</b> <b>±0,52</b>	<b>3,21</b> <b>±0,69</b>	<b>2,56</b> <b>±1,37</b>	
d min. [µm]	0,73	2,02	1,51	—	0,27	0,91	1,00	0,86	0,82	0,17	0,58	1,10	0,17	
d max [µm]	2,04	2,13	2,57	—	3,32	3,20	4,02	4,27	2,61	5,08	2,15	2,79	5,08	
d śr. [µm]	<b>1,26</b> <b>±0,36</b>	<b>2,08</b>	<b>2,11</b>	—	<b>1,60</b> <b>±1,18</b>	<b>2,11</b> <b>±0,46</b>	<b>2,33</b> <b>±0,88</b>	<b>2,07</b> <b>±1,08</b>	<b>1,41</b> <b>±0,49</b>	<b>2,21</b> <b>±1,94</b>	<b>1,25</b> <b>±0,45</b>	<b>1,98</b> <b>±0,69</b>	<b>1,83</b> <b>±0,31</b>	
n	4	1	1	n.s.	3	6	3	4	4	4	4	3	38	
N	83	117	112	108	211	158	113	289	85	201	68	107	1 652	
Σ średnic spineli	5,03	2,08	2,11	—	4,79	12,66	7,00	8,30	5,65	8,84	4,98	5,93	69,52	
Σ wszystkich średnic	137,63	208,24	171,50	172,24	330,72	301,61	174,42	469,01	142,18	290,49	131,59	184,74	2 714,38	
S	0,37	0,00	0,00	—	1,04	0,57	0,78	1,10	0,50	1,98	0,46	0,61	0,99	
V [%]	<b>29</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	—	<b>65</b>	<b>27</b>	<b>33</b>	<b>53</b>	<b>35</b>	<b>90</b>	<b>37</b>	<b>31</b>	<b>54</b>	

**K** — kobieta, **M** — mężczyzna, **P** — palący, **N** — niepalący, **kop.** — były pracownik kopalni.





**Fot. 36.** Cząstka tlenku tytanu w próbce P22. Analiza z użyciem TEM, wraz z elektronowym obrazem dyfrakcyjnym, oraz spektrum EDS

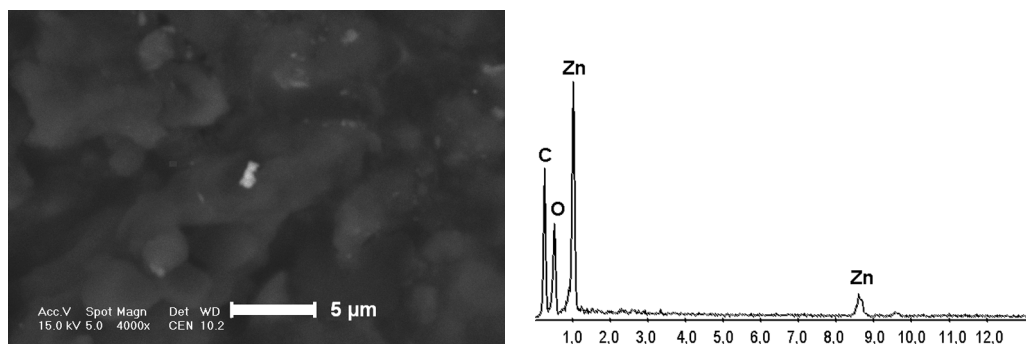
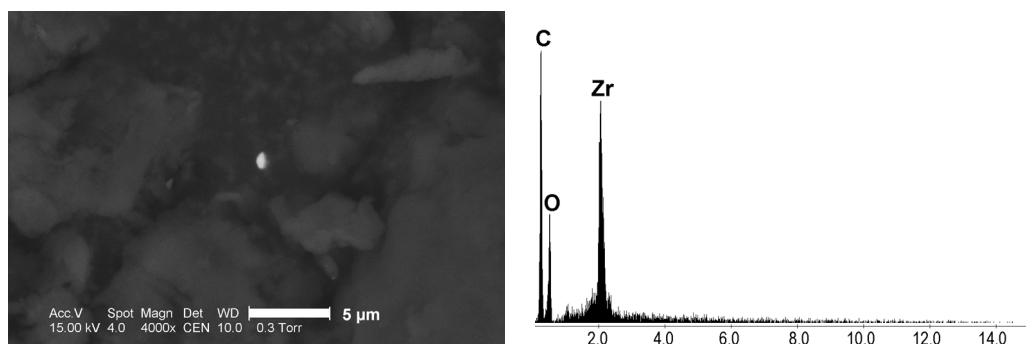
(rutylem, brookitem i anatazem) i przedstawiono w tabeli 40. Na ich podstawie można stwierdzić, że analizowany tlenek tytanu nie jest rutylem, natomiast wykazuje największe podobieństwo do brookitu.

Zbyt mała liczba cząstek tlenków cynku (fot. 37), cyrkonu (fot. 38), chromu i glinu oraz ich niewielkie rozmiary uniemożliwiły uzyskanie elektronowych obrazów dyfrakcyjnych, które pozwoliłyby na identyfikację strukturalną, poza potwierdzeniem ich krystaliczności.

Badania mineralogiczne tkanki płucnej wykazały obecność cząstek o składzie spineli. Najczęściej obserwowano magnetyt (fot. 24, tabela 29), opisany łącznie z tlenkami żelaza w rozdziale 6.2.2.2. Do obliczeń ilości spineli [%obj.] w tkance płucnej

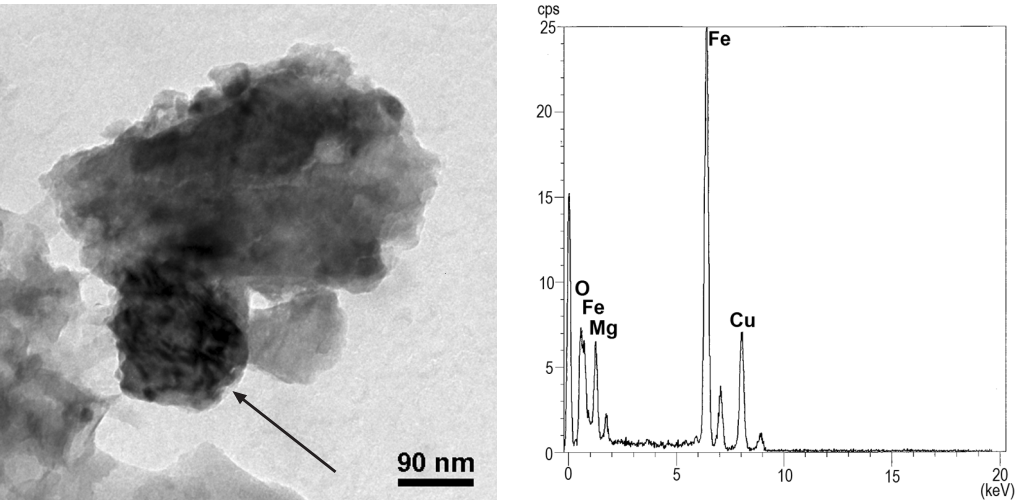
**Tabela 40.** Odległości międzypłaszczyznowe  $d_{hkl}$  [Å] w cząstce tlenku tytanu przyrównywane do wzorców rutylu, brookitu i anatazu

Rutyl amcsd 0001737	Rutyl amcsd 0009404	Brookit amcsd 0005160	Brookit amcsd 0011766	Anataz amcsd 0019093	Anataz amcsd 0017663	Próbka P22
3,247	3,249	3,510	3,511	3,517	3,467	<b>3,553</b>
2,486	2,487	<u>2,474</u>	<u>2,477</u>			<b>2,463</b>
		2,407	2,407	2,431	2,395	<b>2,454</b>
2,296	2,297	<u>2,367</u>	<u>2,369</u>	2,378	2,343	<b>2,367</b>
2,054	2,054	1,831	1,832	1,892	1,865	<b>1,817</b>
1,687	1,687	1,755	1,755	1,700		<b>1,788</b>
1,624	1,624	1,683	1,661	1,666	<u>1,674</u>	<b>1,673</b>
1,478	1,479	<u>1,464</u>	<u>1,460</u>	1,493	<u>1,459</u>	<b>1,460</b>
1,452	1,453	<u>1,272</u>	<u>1,273</u>	1,265	1,318	<b>1,271</b>
1,303	1,360			1,250	1,246	<b>1,257</b>
1,243	1,243	<u>1,234</u>	<u>1,235</u>		<u>1,232</u>	<b>1,232</b>
1,200	1,200	1,193	1,193	1,166	1,149	<b>1,181</b>
1,170	1,170	<u>1,170</u>	<u>1,170</u>	1,160	1,144	<b>1,174</b>

**Fot. 37.** Zdjęcie cząstki tlenku cynku w próbce P22 wykonane techniką BSE, z użyciem SEM, wraz ze spektrum EDS**Fot. 38.** Fotografia cząstki tlenku cyrkonu w próbce P23 wykonana techniką BSE, za pomocą SEM, wraz ze spektrum EDS

uwzględniono pozostałe (oprócz magnetytu) tlenki złożone, jak: magnesioferryt (fot. 39, tabela 41), franklinit (fot. 40) oraz sporadycznie obserwowany hercynit i jakobsyt.

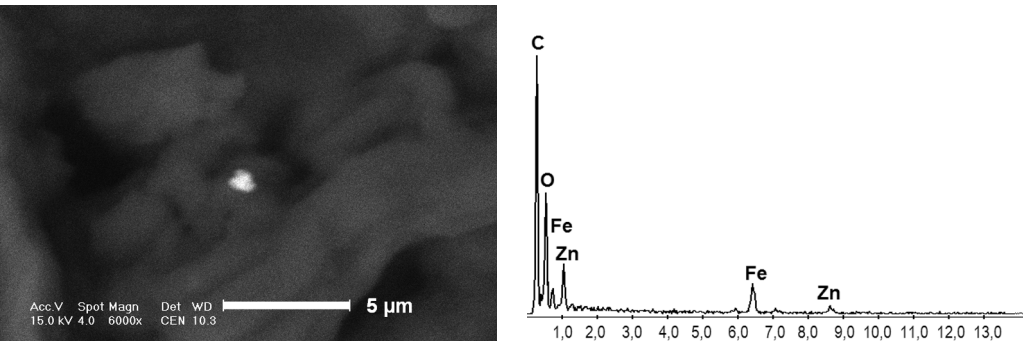
Rzadziej obserwowano cząstki o składzie franklinitu (fot. 40). Jednak ze względu na małą liczbę cząstek o tym składzie nie zdołano przy użyciu TEM uzyskać do-



**Fot. 39.** Cząstka magnesioferrytu (wskazana strzałką) wraz ze spektrum EDS w próbce P23, analiza z użyciem TEM

**Tabela 41.** Porównanie odległości międzypłaszczyznowych cząstki z próbki P23 (fot. 39) ze wzorcem magnesioferrytu [amscd\_0001484]. Oś pasa [15  $\bar{4}$  7]

(hkl)	$(\bar{2} \ 4 \ 2)$	$(\bar{1} \ \bar{9} \ \bar{3})$	$(1 \ \bar{5} \ \bar{5})$	$(3 \ \bar{1} \ \bar{7})$
$R$ [mm]	12	25	18,5	19
$d_{\text{eksp.}}$ [Å]	1,718	0,861	1,165	1,116
$d_{\text{wzorca}}$ [Å]	1,711	0,878	1,173	1,091
$\Phi_{\text{eksp.}}$	45,27	74,10	112,77	
$\Phi_{\text{wzorca}}$	46,78	76,78	115,16	



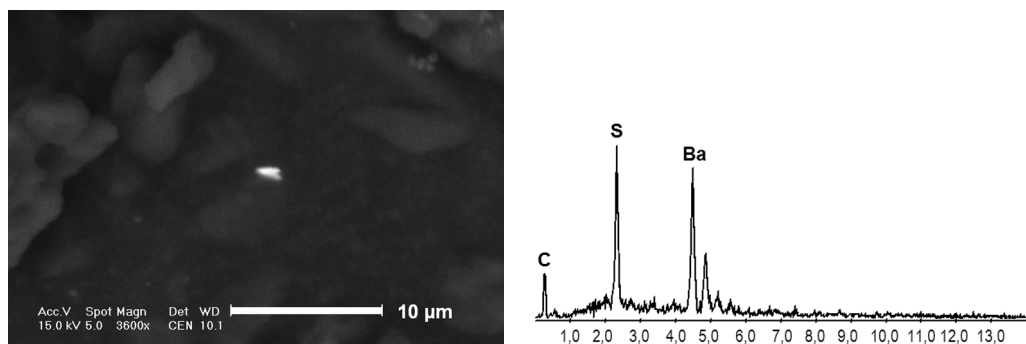
**Fot. 40.** Zdjęcie cząstki o składzie tlenku żelaza i cynku, najprawdopodobniej franklinitu, w próbce P31 wykonane techniką BSE, z użyciem SEM, wraz ze spektrum EDS

brych elektronogramów, które pozwoliłyby na obliczenie odległości międzypłaszczyznowych. Wiadomo jednak, że cząstki te są krystaliczne.

Średnia zawartość cząstek o składzie spineli wynosiła 2,56 %obj. (tabela 10, 39). Ich zawartość w tkankach płucnych kobiet wynosiła 1,34 %obj., natomiast w tkankach płucnych mężczyzn 3 %obj. Najwyższą zawartość cząstek o składzie spineli stwierdzono w próbce palącego 46-letniego mężczyzny. W próbce pochodzącej od najstarszej niepalącej kobiety nie zaobserwowano cząstek o składzie spineli innych niż magnetyt.

#### 6.2.3.4. Siarczany

Zidentyfikowano baryt (fot. 41), obecny we wszystkich próbkach (tabela 42), oraz gips stwierdzony w tkankach płucnych osób palących (tabela 43). Średnia zawartość barytu w analizowanych próbkach wynosiła 1,47 %obj., natomiast siarczanu wapnia 2,03 %obj. (tabela 42 i 43).



**Fot. 41.** Fotografia cząstki barytu w próbce P30 wykonana techniką BSE, z użyciem SEM, wraz ze spektrum EDS

Najmniejszą zawartość barytu obserwowano w tkance płucnej palącego 54-letniego mężczyzny, a najwyższą zawartość odnotowano w tkance płucnej najstarszego palącego mężczyzny, pracownika kopalni (tabela 42). Średnia zawartość barytu w tkance płucnej kobiet wynosiła 1,25 %obj., a w tkance płucnej mężczyzn 1,56 %obj., w tkance płucnej osób palących 1,54 %obj., natomiast u osób niepalących 1,35 %obj.

Średnice zastępcze cząstek barytu zawierały się w przedziale od 0,42 µm do 3,60 µm, ze średnią  $1,25 \pm 0,22$  µm (tabela 42).

Przeprowadzone z użyciem TEM analizy cząstek o składzie siarczany baru potwierdziły jego krystaliczność.

Cząstki siarczany wapnia (gipsu) obserwowano w próbach tkanek pochodzących od osób palących (tabela 43).

**Tabela 42.** Zestawienie zawartości siarczanu baru (barytu) w składnikach mineralnych tkanki płucnej [%obj.] oraz rozmiary cząstek

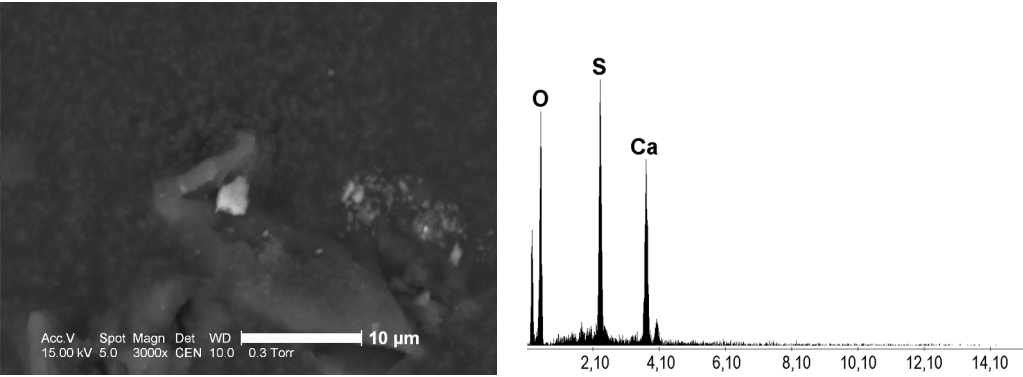
Płeć, wiek	K 18	K 54	K 65	K 82	M 30	M 46	M 53	M 54	M 74	M 81	M 82	M 87	Całość
Palący/Niepalący	P	N	N	N	P	P	N	P	P	P kop.	N	P kop.	
Numer próbki	P28	P21	P24	P30	P27	P23	P26	P31	P36	P22	P39	P37	
Zawartość siarczanu baru (barytu)	2,32 ±0,37	1,05 ±0,57	1,08 ±0,18	0,78	1,03 ±0,77	1,40 ±1,67	1,47 ±0,89	0,67	2,08 ±0,15	1,02 ±0,28	2,78 ±0,79	4,60 ±0,55	1,47 ±1,26
<i>d</i> min. [µm]	0,42	0,70	0,74	0,93	0,50	1,02	0,51	0,62	1,25	0,72	1,09	1,09	0,42
<i>d</i> max [µm]	1,22	1,63	1,05	1,66	1,71	3,60	1,71	1,51	1,68	1,49	2,85	2,96	3,60
<i>d</i> śr. [µm]	0,80 ±0,26	1,09 ±0,40	0,92 ±0,13	1,34	0,85 ±0,39	2,11 ±1,18	0,85 ±0,52	1,05 ±0,35	1,48 ±0,15	0,99 ±0,16	1,83 ±0,79	2,12 ±0,55	1,25 ±0,22
<i>n</i>	4	2	2	1	4	2	3	3	2	3	2	4	32
<i>N</i>	83	117	112	108	211	158	113	289	85	201	68	107	1 652
Σ średnic siarczanu baru	3,19	2,19	1,85	1,34	3,41	4,22	2,56	3,16	2,96	2,97	3,66	8,49	40,01
Σ wszystkich średnic	137,63	208,24	171,50	172,24	330,72	301,61	174,42	469,01	142,18	290,49	131,59	184,74	2 714,38
<i>S</i>	0,27	0,29	0,09	0,00	0,39	0,85	0,46	0,31	0,11	0,14	0,57	0,56	0,64
<i>V</i> [%]	33	26	10	0	46	40	53	29	8	14	31	27	52

**K** — kobieta, **M** — mężczyzna, **P** — palący, **N** — niepalący, **kop.** — były pracownik kopalni.

**Tabela 43.** Zawartość cząstek siarczanu wapnia (gipsu) w pyłach tkanki płucnej [%obj.] oraz rozmiary cząstek

Płeć, wiek	K 18	K 54	K 65	K 82	M 30	M 46	M 53	M 54	M 74	M 81	M 82	M 87	Całość
Pałacy/Niepałacy	P	N	N	N	P	P	N	P	P	P kop.	N	P kop.	
Numer próbki	P28	P21	P24	P30	P27	P23	P26	P31	P36	P22	P39	P37	
Zawartość siarczaniu wapnia	<b>5,01</b>	<b>n.s.</b>	<b>n.s.</b>	<b>n.s.</b>	<b>3,61</b> <b>±0,90</b>	<b>3,17</b> <b>±0,88</b>	<b>n.s.</b>	<b>2,08</b> <b>±0,99</b>	<b>3,02</b> <b>±0,32</b>	<b>2,82</b> <b>±0,40</b>	<b>n.s.</b>	<b>2,36</b> <b>±0,31</b>	<b>2,03</b> <b>±1,14</b>
<i>d</i> min. [µm]	1,05	—	—	—	0,94	1,03	—	0,68	0,75	2,15	—	1,21	0,68
<i>d</i> max [µm]	4,76	—	—	—	3,84	3,90	—	3,46	2,07	3,18	—	2,85	4,76
<i>d</i> śr. [µm]	<b>3,45</b>				<b>1,70</b> <b>±0,59</b>	<b>2,39</b> <b>±0,76</b>	—	<b>1,95</b> <b>±0,62</b>	<b>1,43</b> <b>±0,32</b>	<b>2,73</b> <b>±0,33</b>	—	<b>2,18</b> <b>±0,31</b>	<b>2,11</b> <b>±0,32</b>
<i>n</i>	2	n.s.	n.s.	n.s.	7	4	n.s.	5	3	3	n.s.	2	26
<i>N</i>	83	117	112	108	211	158	113	289	85	201	68	107	1 652
Σ średnic siarczaniu Ca	6,89	—	—	—	11,93	9,55	0,00	9,75	4,30	8,19	—	4,36	54,97
Σ wszystkich średnic	137,63	208,24	171,50	172,24	330,72	301,61	174,42	469,01	142,18	290,49	131,59	184,74	2 714,38
<i>S</i>	0,00	—	—	—	0,79	0,78	—	0,71	0,28	0,29	—	0,22	0,82
<i>V</i> [%]	<b>0</b>	—	—	—	<b>47</b>	<b>33</b>	—	<b>37</b>	<b>20</b>	<b>11</b>	—	<b>10</b>	<b>39</b>

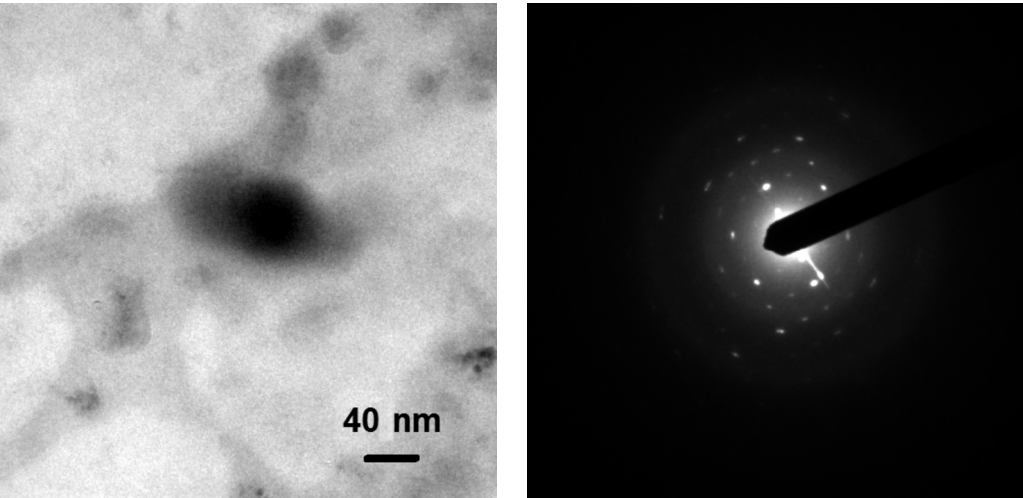
**n.s.** — nie stwierdzono; **K** — kobieta, **M** — mężczyzna, **P** — pałacy, **N** — niepałacy, **kop.** — były pracownik kopalni.



**Fot. 42.** Zdjęcie cząstki siarczanu wapnia (gipsu) w próbce P23 wykonane techniką BSE, z użyciem SEM, wraz ze spektrum EDS

**Tabela 44.** Porównanie odległości międzypłaszczyznowych dla cząstki z próbki P27 (fot. 43) z wzorcem gipsu [amscd\_0001807]. Oś pasa [ $\bar{5}$  3 4]

(hkl)	(2 2 $\bar{1}$ )	(3 2 $\bar{3}$ )	(1 $\bar{1}$ $\bar{2}$ )	( $\bar{1}$ $\bar{3}$ $\bar{1}$ )
$R$ [mm]	8	13,5	8	8
$d_{\text{eksp.}}$ [Å]	2,846	1,648	2,806	2,736
$d_{\text{wzorca}}$ [Å]	2,869	1,652	2,785	2,728
$\Phi_{\text{eksp.}}$	31,37	62,05	120,44	
$\Phi_{\text{wzorca}}$	31,71	62,38	119,77	



**Fot. 43.** Cząstka siarczanu wapnia (gipsu) w próbce P27, analiza TEM oraz elektronowy obraz dyfrakcyjny

Średnia zawartość gipsu w tkankach pochodzących od osób palących wynosiła 2,03 %obj. Najwyższą zawartość gipsu (licząc 5,01 %obj.) stwierdzono w próbce tkanki płucnej pochodzącej od najmłodszej, 18-letniej palącej kobiety (tabela 43).

Rozmiary cząstek siarczanu wapnia zawierały się w przedziale od 0,68  $\mu\text{m}$  do 4,76  $\mu\text{m}$ , ze średnią wartością wynoszącą  $2,11 \pm 0,32 \mu\text{m}$  (tabela 43).

Badania przeprowadzone przy użyciu TEM potwierdziły, że obserwowane cząstki siarczanu wapnia są gipsem (fot. 43, tabela 44).

### 6.2.3.5. Fosforany

W tkance płucnej stwierdzono fosforan wapnia (tabela 10, 46), a także fosforany ziem rzadkich oraz itru (tabela 47).

Fosforan wapnia występował tylko w niektórych próbkach pochodzących z tkanek płucnych mężczyzn, zarówno od osób palących, jak i niepalących. Nie zaobserwowano natomiast fosforanu wapnia w tkankach pochodzących od kobiet (tabela 46).

Minimalna średnica zastępcza obserwowanych cząstek wynosiła 0,68  $\mu\text{m}$ , a maksymalna 4,76  $\mu\text{m}$ , ze średnią  $2,70 \pm 0,70 \mu\text{m}$ . Udział procentowy fosforanu wapnia w przypadku mężczyzn wynosił 1,21 %obj. Najwyższą jego zawartość (2,76 %obj.) obserwowano w próbce palącego 30-letniego mężczyzny (tabela 46). Analizy strukturalne z użyciem TEM potwierdziły krystaliczną postać fosforanu wapnia, najbardziej podobną do apatytu lub hydroksyapatytu (fot. 44, tabela 45).

**Tabela 45.** Porównanie wybranych wartości wzorców apatytu i hydroksyapatytu z uzyskanymi wartościami eksperymentalnymi

Apatyt (CaOH)*	Apatyt (CaOH)**	Próbka P22	Hydroksyapatyt amcsd_0001257	Hydroksyapatyt amcsd_0001375	Hydroksyapatyt amcsd_0002281
2,295	2,301	<b>2,288</b>	2,294	2,301	2,296
2,060	<b>2,070</b>	<b>2,073</b>	2,060	<b>2,071</b>	2,064
1,997	1,947	<b>1,981</b>	1,997	2,007	2,000
<b>1,718</b>	1,728	<b>1,717</b>	<b>1,718</b>	1,729	1,722
<b>1,306</b>	<b>1,306</b>	<b>1,309</b>	<b>1,306</b>	<b>1,306</b>	1,305
1,283	1,284	<b>1,294</b>	1,283	1,284	1,282
1,243	<b>1,240</b>	<b>1,241</b>	1,244	<b>1,240</b>	<b>1,242</b>
<b>1,234</b>	1,236	<b>1,232</b>	<b>1,234</b>	1,237	<b>1,234</b>
<b>1,147</b>	1,150	<b>1,147</b>	<b>1,147</b>	1,151	<b>1,148</b>
<b>1,134</b>	1,136	<b>1,131</b>	1,135	1,136	<b>1,134</b>
<b>1,108</b>	1,112	<b>1,108</b>	<b>1,108</b>	1,112	<b>1,109</b>
1,103		<b>1,030</b>	1,103		1,103

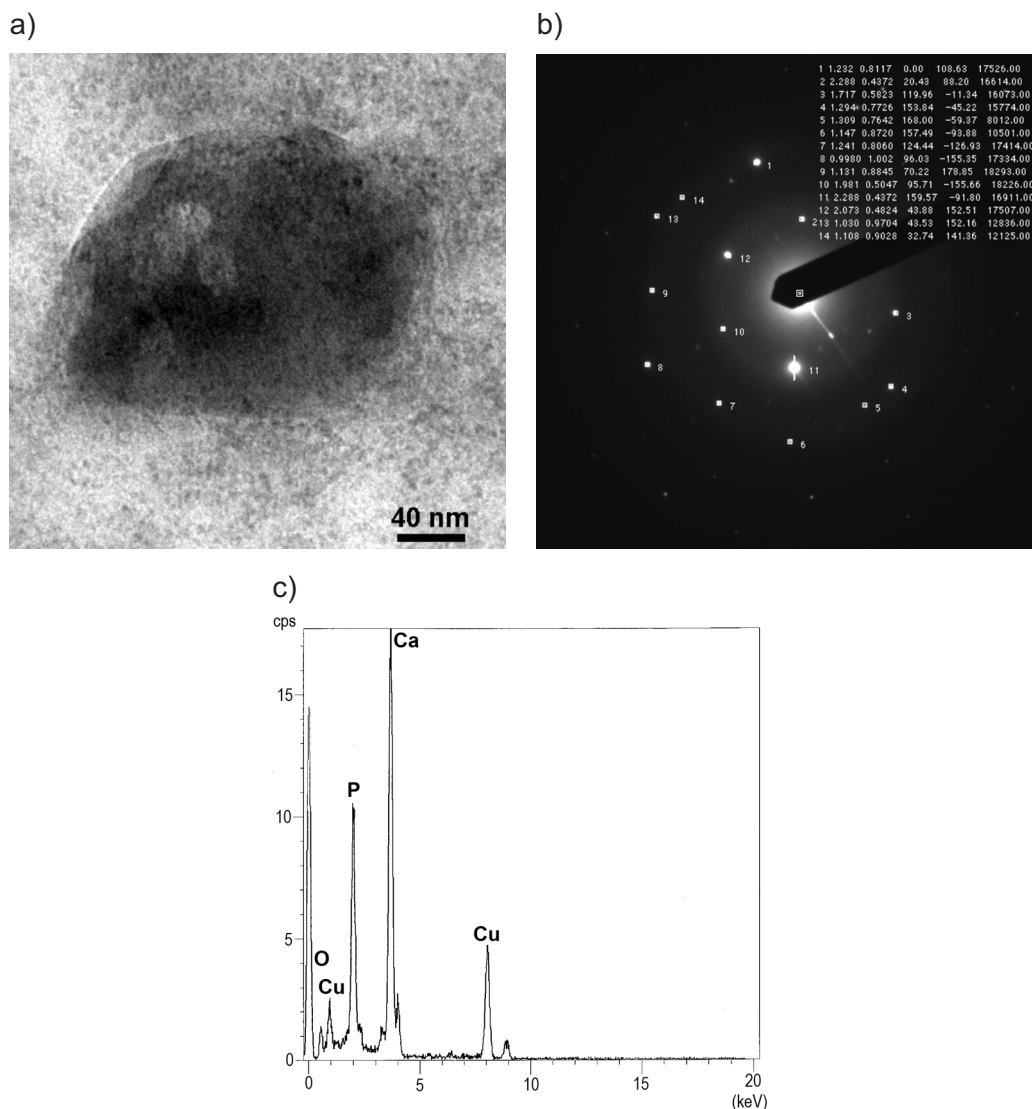
Wzorce: Apatyt (CaOH)\* — amcsd\_0001260; Aptyt (CaOH)\*\* — amcsd\_0001376 (wzorce wg <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php> [data dostępu: 1.01.2010—30.10.2012]).



Tabela 46. Zestawienie zawartości fosforanów wapnia w składnikach mineralnych tkanki płucnej [%obj.] oraz rozmiary cząstek

Płeć, wiek	K 18	K 54	K 65	K 82	M 30	M 46	M 53	M 54	M 74	M 81	M 82	M 87	Całość
Palacy/Niepalacy	P	N	N	N	P	P	N	P	P	P kop.	N	P kop.	
Numer próbki	P28	P21	P24	P30	P27	P23	P26	P31	P36	P22	P39	P37	
Zawartość fosforanu wapnia	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	2,76 ±1,59	1,25	n.s.	1,29 ±2,16	n.s.	n.s.	2,04	1,45	0,90
d min. [µm]	—	—	—	—	1,66	3,48	—	0,68	—	—	1,21	1,21	0,68
d max [µm]	—	—	—	—	4,76	4,03	—	4,40	—	—	3,60	3,60	4,76
d śr. [µm]	—	—	—	—	3,04 ±1,30	3,77	—	2,02 ±1,25	—	—	2,69	2,69	2,70 ±0,70
n	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	3	1	0	3	n.s.	n.s.	1	1	9
N	83	117	112	108	211	158	113	289	85	201	68	107	1 652
Σ średnic fosforanu Ca	—	—	—	—	9,13	3,77	0,00	6,07	—	—	2,69	2,69	24,34
Σ wszystkich średnic	137,63	208,24	171,50	172,24	330,72	301,61	174,42	469,01	142,18	290,49	131,59	184,74	2 714,38
S	—	—	—	—	1,15	0,00	—	1,10	—	—	0,00	0,00	1,08
V [%]	—	—	—	—	38	0	—	54	—	—	0	0	40

n.s. — nie stwierdzono, K — kobieta, M — mężczyzna, P — palący, N — niepalący, kop. — były pracownik kopalni.



**Fot. 44.** Cząstka o składzie fosforanu wapnia w próbce P22 (a), jej elektronowy obraz dyfrakcyjny (b) oraz spektrum EDS (c). Analiza wykonana z użyciem TEM, wyniki mikrodyfrakcji porównano z wzorcami apatytu i hydroksyapatytu (tabela 45)

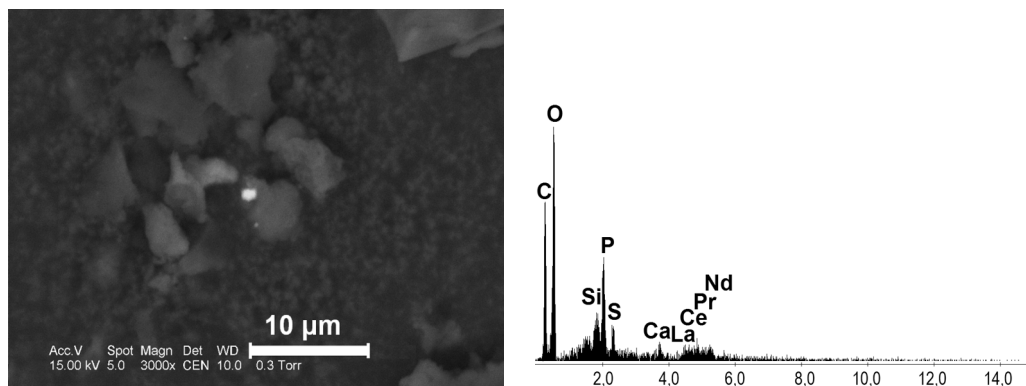
Cząstki o składzie fosforanu ziem rzadkich (REE) (fot. 45) i itru (fot. 46) były obserwowane sporadycznie w próbkach tkanki płucnej. Badania SEM umożliwiły stwierdzenie tych faz jedynie w 3 próbach. Wielkość cząstek mieściła się w przedziale 0,97  $\mu\text{m}$  do 2,08  $\mu\text{m}$  (tabela 47).

Rzadkość występowania tych faz spowodowała, że nie zdołano przeprowadzić dla nich badań strukturalnych za pomocą TEM. Na podstawie znajomości składu pyłowych zanieczyszczeń powietrza konurbacji katowickiej można przypuszczać, że są to najprawdopodobniej monacyt i ksenotym.

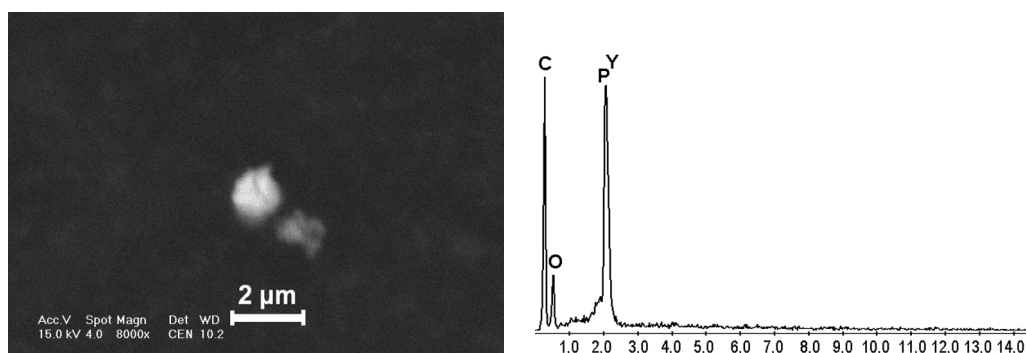
**Tabela 47.** Zestawienie zawartości fosforanów ziem rzadkich i itru w składnikach mineralnych tkanki płucnej [%obj.] oraz rozmiary cząstek

Płeć, wiek	K 18	K 54	K 65	K 82	M 30	M 46	M 53	M 54	M 74	M 81	M 82	M 87	Całość
Palący/Niepalący	P	N	N	N	P	P	N	P	P	P kop.	N	P kop.	
Numer próbki	P28	P21	P24	P30	P27	P23	P26	P31	P36	P22	P39	P37	
Zawartość fosforanów REE oraz itru	n.s.	n.s.	n.s.	0,94	n.s.	0,38	0,00	0,35	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	0,16
d min. [µm]	—	—	—	1,45	—	0,97	—	1,04	—	—	—	—	0,97
d max [µm]	—	—	—	1,77	—	1,30	—	2,08	—	—	—	—	2,08
d śr. [µm]	—	—	—	1,62	—	1,15	—	1,64	—	—	—	—	1,47 ±0,26
n	n.s.	n.s.	n.s.	1	n.s.	1	n.s.	1	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	3
N	83	117	112	108	211	158	113	289	85	201	68	107	1 652
Σ średnic fosforanów REE oraz itru	—	—	—	1,62	—	1,15	—	1,64	—	—	—	—	4,41
Σ wszystkich średnic	137,63	208,24	171,50	172,24	330,72	301,61	174,42	469,01	142,18	290,49	131,59	184,74	2 714,38
S	—	—	—	0,00	—	0,00	—	0,00	—	—	—	—	0,23
V [%]	—	—	—	0	—	0	—	0	—	—	—	—	15

n.s. — nie stwierdzono; K — kobieta, M — mężczyzna, P — palący, N — niepalący, kop. — były pracownik kopalni.



**Fot. 45.** Zdjęcie cząstki o składzie fosforanu REE w próbce P23 wykonane techniką BSE, z użyciem SEM, wraz ze spektrum EDS

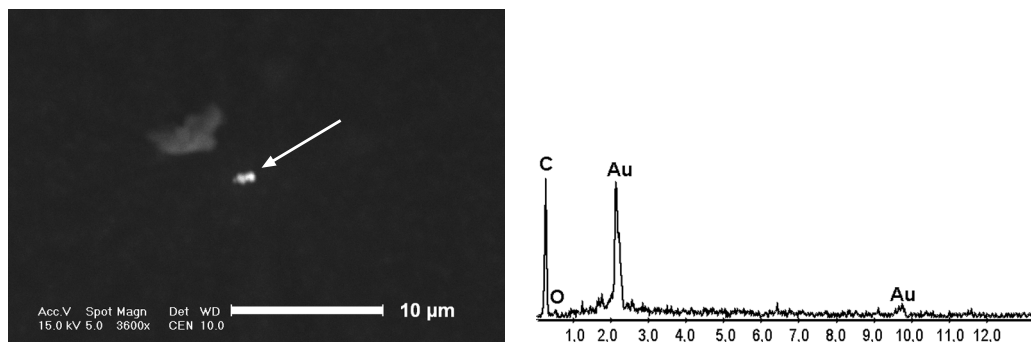


**Fot. 46.** Fotografia cząstki fosforanu itru (najprawdopodobniej ksenotymu) w próbce P30 wykonana techniką BSE, za pomocą SEM, wraz ze spektrum EDS

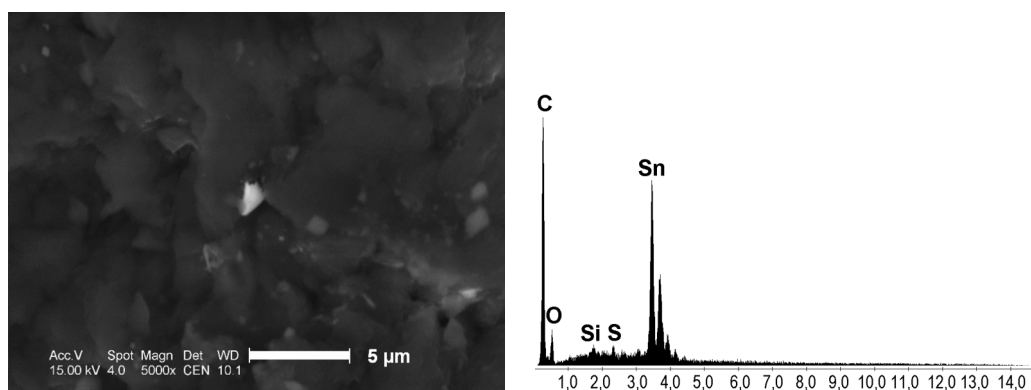
#### 6.2.3.6. Cząstki o nieokreślonych strukturach

Badania składu fazowego składników mineralnych pochodzących z tkanki płucnej ujawniły obecność innych cząstek, które ze względu na małe rozmiary oraz sporadyczne występowanie lub tworzenie postaci wielofazowych agregatów nie mogły zostać poddane szczegółowym badaniom mineralogicznym. Zawierają one: Ba, Zn, Pb, Ti, Au (fot. 47) i Sn (fot. 48). Średnia liczba cząstek niezidentyfikowanych wynosi 3,11 %obj.

W tabeli 48 zestawiono liczbę cząstek niezidentyfikowanych w poszczególnych próbkach. Średnice zastępcze tych cząstek zawierały się w przedziale od 0,22 µm do 5,02 µm.



**Fot. 47.** Zdjęcie cząstki złota (wskazane strzałką) w tkance płucnej z próbki P27, wykonane techniką BSE, wraz z jej widmem EDS



**Fot. 48.** Zdjęcie cząstki zawierającej cynę w próbce P31, wykonane techniką BSE, wraz z jej widmem EDS

Największą ilość cząstek o nieokreślonych strukturach (7,32 %obj.) obserwowano w tkance płucnej najstarszej niepalącej kobiety, a najmniejszą (0,38 %obj.) w tkance najstarszego palącego mężczyzny.

**Tabela 48.** Zestawienie liczby cząstek o nieokreślonych strukturach w tkance płucnej [%obj.] oraz ich średnice zastępcze (*d*)

Płeć, wiek	K 18	K 54	K 65	K 82	M 30	M 46	M 53	M 54	M 74	M 81	M 82	M 87	Całość
Palący/Niepalący	P	N	N	N	P	P	N	P	P	P kop.	N	P kop.	
Numer próbki	P28	P21	P24	P30	P27	P23	P26	P31	P36	P22	P39	P37	
Liczba cząstek o nieokreślonych strukturach	<b>1,43</b> <b>±0,02</b>	<b>2,43</b> <b>±1,86</b>	<b>1,50</b>	<b>7,32</b> <b>±1,06</b>	<b>4,08</b> <b>±1,12</b>	<b>5,21</b> <b>±0,54</b>	<b>3,07</b> <b>±0,41</b>	<b>3,12</b> <b>±0,78</b>	<b>3,52</b> <b>±1,28</b>	<b>1,55</b> <b>±1,0</b>	<b>2,13</b> <b>±0,97</b>	<b>0,38</b>	<b>3,11</b> <b>±1,18</b>
<i>d</i> min. [µm]	0,59	0,32	2,47	0,61	0,34	0,48	2,12	0,22	1,23	0,74	0,60	0,60	0,22
<i>d</i> max [µm]	1,28	3,62	2,66	5,02	4,65	4,06	3,20	2,85	4,12	2,44	2,28	0,79	5,02
<i>d</i> śr. [µm]	<b>0,98</b> <b>±0,02</b>	<b>2,13</b> <b>±1,32</b>	<b>2,57</b>	<b>2,52</b> <b>±1,25</b>	<b>1,69</b> <b>±0,79</b>	<b>1,97</b> <b>±0,42</b>	<b>2,68</b> <b>±0,5</b>	<b>1,33</b> <b>±0,41</b>	<b>2,50</b> <b>±1,57</b>	<b>1,50</b> <b>±0,58</b>	<b>1,40</b> <b>±0,97</b>	<b>0,71</b>	<b>1,72</b> <b>±0,29</b>
<i>n</i>	2	4	1	5	8	8	2	11	2	3	2	1	49
<i>N</i>	83	117	112	108	211	158	113	289	85	201	68	107	1 652
Σ średnic cząstek o nieokreślonych strukturach	1,97	5,07	2,57	12,62	13,49	15,73	5,36	14,66	5,00	4,50	2,81	0,71	84,46
Σ wszystkich średnic	137,63	208,24	171,50	172,24	330,72	301,61	174,42	469,01	142,18	290,49	131,59	184,74	2 714,38
<i>S</i>	0,01	1,34	0,00	1,43	1,15	0,61	0,36	0,69	1,13	0,51	0,70	0,00	1,04
<i>V</i> [%]	<b>1</b>	<b>63</b>	<b>0</b>	<b>57</b>	<b>68</b>	<b>31</b>	<b>13</b>	<b>52</b>	<b>45</b>	<b>34</b>	<b>50</b>	<b>0</b>	<b>60</b>

**K** — kobieta, **M** — mężczyzna, **P** — palący, **N** — niepalący, **kop.** — były pracownik kopalni.



# 7. Wyniki analiz chemicznych

Wyniki analiz chemicznych podzielono na trzy grupy, wyodrębniając pierwiastki: główne, podrzędne i śladowe. Pierwiastki występujące w organizmie w największej ilości i odgrywające w nim ważną rolę nazwano pierwiastkami głównymi. Zaliczono do nich: wapń, fosfor, żelazo i sód.

Do grupy pierwiastków podrzędnych zaklasyfikowano: potas, magnez, glin, cynk i miedź.

Trzecią grupę stanowią pierwiastki śladowe, których zawartość w tkance płucnej jest najmniejsza. Grupę tę tworzą: mangan, stront, bar, ołów i kadm.

## 7.1. Pierwiastki główne występujące w tkance płucnej człowieka

Przeprowadzone analizy chemiczne pozwoliły otrzymać średnie zawartości wapnia, fosforu, żelaza oraz sodu w tkance płucnej osób mieszkających w konurbacji katowickiej. Analizę przeprowadzono na 34 próbkach (tabela 49).

Obliczono średnią zawartość pierwiastków głównych w tkankach płucnych osób, uwzględniając ich płeć oraz to, czy paliły papierosy (tabela 49). Średnie zawartości pierwiastków głównych (Ca, P, Na i Fe) w tkance płucnej rozpatrywano też ze względu na przedziały wiekowe (tabela 50).

**Tabela 49.** Zestawienie średnich zawartości (przeliczonych na suchą masę) pierwiastków głównych (Ca, P, Na i Fe) dla wszystkich 34 próbek tkanki płucnej

Pierwiastki główne	$\bar{x}$	Przedział ufności	$x_{\min.}$	$x_{\max}$	$N$	$S$	$V [\%]$
Cała populacja próbna							
Ca [ppm]	3 412	975	285	8 519	34	2 899	85
P [ppm]	3 133	692	500	10 407	34	2 058	66
Na [ppm]	2 657	563	750	8 297	34	1 675	63
Fe [ppm]	1 679	396	305	5 256	34	1 178	70



cd. tab. 49

Pierwiastki główne	$\bar{x}$	Przedział ufności	$x_{\min.}$	$x_{\max}$	$N$	$S$	$V$ [%]
Tkanki płucne kobiet							
Ca [ppm]	3 675	1 433	285	8 519	13	2 635	72
P [ppm]	3 744	1 564	1 263	10 407	13	2 876	77
Na [ppm]	2 869	839	858	6 215	13	1 543	54
Fe [ppm]	1 807	742	309	4 759	13	1 365	76
Tkanki płucne mężczyzn							
Ca [ppm]	3 249	1 300	329	7 987	21	3 040	94
P [ppm]	2 755	499	500	5 150	21	1 166	42
Na [ppm]	2 525	743	750	8 297	21	1 738	69
Fe [ppm]	1 600	444	305	5 257	21	1 037	65
Tkanki płucne palących							
Ca [ppm]	2 660	1 554	329	8 519	14	2 967	112
P [ppm]	3 324	981	1 521	9 033	14	1 872	56
Na [ppm]	2 704	1 085	750	8 297	14	2 072	77
Fe [ppm]	2 075	695	578	5 256	14	1 328	64
Tkanki płucne niepalących							
Ca [ppm]	3 938	1 197	285	7 787	20	2 731	69
P [ppm]	3 000	950	500	10 407	20	2 169	72
Na [ppm]	2 624	581	858	6 215	20	1 327	51
Fe [ppm]	1 402	424	305	4 178	20	968	69

**Tabela 50.** Zestawienie średnich zawartości (przeliczonych na suchą masę) pierwiastków głównych (Ca, P, Na i Fe) w próbkach tkanki płucnej osób w różnym wieku

Pierwiastki główne	$\bar{x}$	Przedział ufności	$x_{\min.}$	$x_{\max}$	$N$	$S$	$V$ [%]
Poniżej 40 lat							
Ca [ppm]	3 693	2 083	378	5 805	5	2 377	64
P [ppm]	4 276	2 203	1 964	9 033	5	2 514	59
Na [ppm]	1 917	644	1 109	3 279	5	734	38
Fe [ppm]	2 058	1 284	357	4 759	5	1 465	71
Wiek 40—60 lat							
Ca [ppm]	3 491	1 980	285	8 519	11	3 350	96
P [ppm]	2 864	674	1 263	5 150	11	1 141	40
Na [ppm]	2 305	925	750	5 520	11	1 566	68
Fe [ppm]	1 298	263	578	2 191	11	444	34
Wiek 60—80 lat							
Ca [ppm]	3 496	1 892	641	7 787	9	2 895	83
P [ppm]	3 072	1 791	500	10 407	9	2 741	89
Na [ppm]	2 803	722	939	4 400	9	1 105	39
Fe [ppm]	1 364	602	305	3 623	9	922	68
Powyżej 80 lat							
Ca [ppm]	3 075	1 646	520	6 313	9	2 520	82
P [ppm]	2 888	1 035	1 641	6 832	9	1 584	55
Na [ppm]	3 352	1 478	1 521	8 297	9	2 262	67
Fe [ppm]	2 250	985	745	5 256	9	1 507	67

## 7.2. Pierwiastki podrzędne występujące w tkance płucnej

Średnie zawartości K, Mg, Al oraz Zn w tkance płucnej kształtowały się na poziomie kilkuset ppm, dlatego pierwiastki te zostały opisane jako występujące podrzędnie. Zawartości tych pierwiastków w badanych próbkach zestawiono w tabeli 51 w zależności od płci osób oraz tego, czy paliły papierosy.

**Tabela 51.** Zestawienie średnich zawartości pierwiastków podrzędnych Mg, Zn, Al, K (przeliczonych na suchą masę) w tkance płucnej całej populacji próbnej

Pierwiastki podrzędne	$\bar{x}$	Przedział ufności	$x_{\min.}$	$x_{\max}$	$N$	$S$	$V [\%]$
Cała populacja próbna							
Mg [ppm]	422	91	82	1 389	34	271	64
Zn [ppm]	250	123	16	1 241	34	367	147
Al [ppm]	207	72	34	1 147	34	214	104
K [ppm]	105	27	19	416	34	81	77
Tkanki płucne kobiet							
Mg [ppm]	441	130	121	1 093	13	239	54
Zn [ppm]	289	234	26	1 241	13	431	149
Al [ppm]	168	68	39	441	13	125	75
K [ppm]	108	38	45	281	13	70	65
Tkanki płucne mężczyzn							
Mg [ppm]	411	123	82	1 389	21	288	70
Zn [ppm]	226	136	16	1 089	21	319	141
Al [ppm]	231	107	34	1 147	21	251	109
K [ppm]	104	37	19	416	21	87	84
Tkanki płucne palących							
Mg [ppm]	422	185	82	1 389	14	354	84
Zn [ppm]	231	176	33	1 083	14	337	145
Al [ppm]	292	150	64	1 147	14	287	98
K [ppm]	112	52	44	416	14	99	88
Tkanki płucne niepalących							
Mg [ppm]	422	84	121	818	20	192	46
Zn [ppm]	263	169	16	1 241	20	386	147
Al [ppm]	147	47	34	441	20	107	73
K [ppm]	100	29	19	281	20	66	66

Średnią zawartość pierwiastków (Mg, Zn, Al, K) podrzędnie występujących w tkance płucnej rozpatrywano w zależności od przedziału wiekowego osób (tabela 52).

**Tabela 52.** Zestawienie średnich zawartości pierwiastków podrzędnych Mg, Zn, Al, K (przeliczonych na suchą masę) w tkance płucnej osób w różnym wieku

Pierwiastki podrzędne	$\bar{x}$	Przedział ufności	$x_{\min.}$	$x_{\max}$	$N$	$S$	$V [\%]$
Poniżej 40 lat							
Mg [ppm]	371	92	211	530	5	105	28
Zn [ppm]	420	368	49	1 083	5	420	100
Al [ppm]	89	40	34	164	5	46	51
K [ppm]	91	50	19	186	5	57	63
Wiek 40—60 lat							
Mg [ppm]	377	155	82	1 093	11	262	69
Zn [ppm]	296	225	31	1 089	11	381	129
Al [ppm]	135	79	39	540	11	134	99
K [ppm]	97	37	36	215	11	63	65
Wiek 60—80 lat							
Mg [ppm]	468	159	180	818	9	243	52
Zn [ppm]	200	243	16	1 241	9	372	185
Al [ppm]	153	50	51	278	9	76	50
K [ppm]	94	34	46	220	9	52	55
Wiek powyżej 80 lat							
Mg [ppm]	461	227	194	1 389	9	347	75
Zn [ppm]	200	166	31	867	9	255	171
Al [ppm]	413	191	69	1 147	9	292	71
K [ppm]	135	78	45	416	9	120	89

### 7.3. Pierwiastki śladowe występujące w tkance płucnej

Pierwiastki, takie jak: Ba, Pb, Sr, Mn, Cu oraz Cd, występowały w ilości od kilku do kilkunastu ppm w tkance płucnej osób zamieszkujących konurbację katowicką. Zaliczono je więc do grupy pierwiastków śladowych. Średnie zawartości pierwiastków śladowych dla całej populacji próbnej oraz uwzględniające jej płeć i fakt palenia papierosów przedstawiono w tabeli 53.

**Tabela 53.** Zestawienie średnich zawartości pierwiastków śladowych Pb, Cd, Cu, Ba, Sr oraz Mn (przeliczonych na suchą masę) w tkance płucnej osób mieszkających w konurbacji katowickiej

Pierwiastki śladowe	$\bar{x}$	Przedział ufności	$x_{\min.}$	$x_{\max}$	$N$	$S$	$V [\%]$
Cała populacja próbna							
Pb [ppm]	13,3	3,1	2,4	47,0	34	9,1	69
Cd [ppm]	10,6	2,1	1,6	26,3	34	6,1	58
Cu [ppm]	7,5	2,3	1,6	38,8	34	6,9	91
Ba [ppm]	3,4	1,9	0,0	22,6	34	5,5	165
Sr [ppm]	3,3	0,8	0,2	9,9	34	2,4	72
Mn [ppm]	2,6	0,7	0,3	7,2	34	2,1	78
Tkanki płucne kobiet							
Pb [ppm]	13,7	3,9	2,4	25,8	13	7,2	52
Cd [ppm]	11,5	3,8	2,6	26,3	13	7,0	61
Cu [ppm]	9,0	5,5	2,4	38,8	13	10,1	112
Ba [ppm]	1,8	1,2	0,0	7,1	13	2,2	121
Sr [ppm]	3,1	1,2	0,2	9,0	13	2,1	68
Mn [ppm]	2,7	1,3	0,5	7,2	13	2,3	85
Tkanki płucne mężczyzn							
Pb [ppm]	13,0	4,3	4,3	47,0	21	10,1	78
Cd [ppm]	10,0	2,3	1,6	23,6	21	5,4	54
Cu [ppm]	6,6	1,4	1,6	15,4	21	3,3	49
Ba [ppm]	4,3	2,8	0,0	22,6	21	6,6	155
Sr [ppm]	3,4	1,1	0,3	9,9	21	2,5	74
Mn [ppm]	2,6	0,8	0,3	7,0	21	1,9	72
Tkanki płucne palących							
Pb [ppm]	14,6	5,4	5,3	47,0	14	10,3	71
Cd [ppm]	10,7	3,2	1,6	26,3	14	6,2	58
Cu [ppm]	7,9	2,8	3,2	23,5	14	5,3	67
Ba [ppm]	2,3	1,1	0,0	6,6	14	2,1	91
Sr [ppm]	3,5	1,5	0,4	9,9	14	2,8	81
Mn [ppm]	2,5	0,9	0,3	6,6	14	1,7	67
Tkanki płucne niepalących							
Pb [ppm]	12,4	3,5	2,4	33,6	20	8,1	65
Cd [ppm]	10,5	2,7	2,6	23,6	20	6,1	58
Cu [ppm]	7,3	3,4	1,6	38,8	20	7,8	107
Ba [ppm]	4,1	3,0	0,0	22,6	20	6,9	167
Sr [ppm]	3,1	0,9	0,2	6,9	20	2,0	64
Mn [ppm]	2,7	1,0	0,3	7,2	20	2,3	83

Średnią zawartość pierwiastków (Pb, Cd, Cu, Ba, Sr oraz Mn) występujących w ilościach śladowych w ludzkiej tkance płucnej rozpatrywano w zależności od przedziałów wiekowych osób (tabela 54).

**Tabela 54.** Zestawienie średnich zawartości pierwiastków śladowych Pb, Cd, Cu, Ba, Sr, Mn (przeliczonych na suchą masę) w tkance płucnej osób w różnych przedziałach wiekowych

Pierwiastki śladowe	$\bar{x}$	Przedział ufności	$x_{\min.}$	$x_{\max}$	$N$	$S$	$V [\%]$
Poniżej 40 lat							
Pb [ppm]	13,7	8,5	4,3	25,8	5	9,7	71
Cd [ppm]	15,4	7,4	4,7	26,3	5	8,4	55
Cu [ppm]	10,0	6,0	4,3	23,5	5	6,9	69
Ba [ppm]	3,5	5,8	0,0	16,8	5	6,7	189
Sr [ppm]	2,4	1,0	0,6	3,4	5	1,2	50
Mn [ppm]	4,0	1,7	1,2	6,6	5	2,0	50
Wiek 40—60 lat							
Pb [ppm]	13,0	6,7	3,6	47,0	11	11,3	87
Cd [ppm]	10,2	2,8	1,6	17,0	11	4,7	46
Cu [ppm]	6,7	2,3	2,7	15,4	11	3,9	58
Ba [ppm]	0,8	0,6	0,0	3,4	11	1,0	131
Sr [ppm]	2,9	1,6	0,2	9,0	11	2,8	94
Mn [ppm]	2,2	1,1	0,3	6,2	11	1,8	84
Wiek 60—80 lat							
Pb [ppm]	15,3	5,7	2,4	33,6	9	8,85	57
Cd [ppm]	8,7	4,3	2,6	22,3	9	6,6	75
Cu [ppm]	8,6	7,1	1,6	38,8	9	10,9	126
Ba [ppm]	7,0	5,3	0,0	22,6	9	8,1	116
Sr [ppm]	3,7	1,4	1,7	6,9	9	2,1	56
Mn [ppm]	2,6	1,4	0,3	7,0	9	2,1	82
Wiek powyżej 80 lat							
Pb [ppm]	11,3	3,0	6,1	21,9	9	4,5	40
Cd [ppm]	10,3	2,5	5,4	16,9	9	3,9	38
Cu [ppm]	6,1	1,8	2,4	10,6	9	2,8	46
Ba [ppm]	2,8	1,0	0,5	6,6	9	1,6	57
Sr [ppm]	3,8	1,6	1,6	9,9	9	2,4	63
Mn [ppm]	2,5	1,3	0,5	7,2	9	2,0	79

## 7.4. Zawartość krzemionki oznaczonej chemicznie w tkance płucnej

Wyniki oznaczenia zawartości krzemionki  $\text{SiO}_2$  metodą kolorymetryczną w 14 próbkach zestawiono w tabeli 55. Największa ilość krzemionki w tkance płucnej wynosiła 5,56 %wag., a najmniejsza — 0,37 %wag. Z zestawienia w tabeli 55 nie wynikają jednoznaczne zależności między wiekiem, nałogiem palenia a ilością krze-

**Tabela 55.** Zestawienie zawartości krzemionki w tkance płucnej kobiet i mężczyzn z uwzględnieniem wieku [%wag.] w przeliczeniu na suchą masę tkanki

Numer próbki	Płeć	Palący/ Niepalący	Wiek	Zawartość krzemionki
P28	K	P	18	<b>2,95</b>
P21	K	N	54	<b>3,50</b>
P24	K	N	65	<b>1,47</b>
P35	K	P	71	<b>0,37</b>
P30	K	N	82	<b>3,09</b>
P27	M	P	30	<b>5,65</b>
P23	M	P	46	<b>1,10</b>
P26	M	N kop.	53	<b>4,38</b>
P31	M	P	54	<b>5,25</b>
P36	M	P	74	<b>3,92</b>
P38	M	P	80	<b>4,12</b>
P22	M	P kop.	81	<b>1,75</b>
P39	M	N	82	<b>2,08</b>
P37	M	P kop.	87	<b>3,12</b>

mionki w tkance płucnej. Na przykład w tkance płucnej palącego mężczyzny pracującego w kopalni, a więc zawodowo narażonego na wdychanie pyłu, zawartość krzemionki jest 2,5-krotnie mniejsza od ilości krzemionki w tkance płucnej niepalącego i znacznie młodszego (53 lata) pracownika kopalni.

Średnia zawartość krzemionki w tkance płucnej wynosi 3,05 %wag. — w tkance płucnej kobiet stanowi 2,28 %wag., a w przypadku mężczyzn 3,30 %wag. Średnia zawartość w tkankach osób palących (3,30 %wag.) jest większa niż w tkankach osób niepalących (2,21 %wag.), (tabela 56). Średnia zawartość krzemionki w tkance płucnej zmniejsza się wraz ze wzrostem wieku badanych osób.

**Tabela 56.** Zestawienie średnich zawartości krzemionki ( $\text{SiO}_2$ ) w tkance płucnej populacji próbnej (przeliczonych na suchą masę tkanki) [%wag.]

$\text{SiO}_2$ [%wag.]	$\bar{x}$	$x_{\min.}$	$x_{\max}$	$S$	$V$
Ogółem [ $n = 14$ ]	$3,05 \pm 0,78$	0,37	5,65	1,50	49
Kobiety [ $n = 5$ ]	$2,28 \pm 1,03$	0,37	3,50	1,17	52
Mężczyźni [ $n = 9$ ]	$3,49 \pm 0,97$	1,10	5,65	1,49	43
Pałacy [ $n = 9$ ]	$3,14 \pm 1,11$	0,37	5,65	1,70	54
Niepałacy [ $n = 5$ ]	$2,90 \pm 0,90$	1,47	4,38	1,03	35
Przedziały wiekowe					
$\leq 40$ [ $n = 2$ ]	$4,30 \pm 1,87$	2,95	5,65	1,35	31
40—60 [ $n = 4$ ]	$3,56 \pm 1,52$	1,10	5,25	1,55	44
60—80 [ $n = 4$ ]	$2,47 \pm 1,57$	0,37	4,12	1,60	65
$80 \geq$ [ $n = 4$ ]	$2,51 \pm 0,59$	1,75	3,12	0,61	24

## 8. Dyskusja wyników

W czasie oddychania do tkanki płucnej przedostają się respirabilne cząstki mineralne, występujące zarówno w środowisku zewnętrznym, jak i wewnątrz pomieszczeń. Ze względu na to, że mieszkańcy miast większość czasu spędzają w pomieszczeniach zamkniętych, środowisko wewnętrzne odgrywa coraz istotniejszą rolę w rozważaniach dotyczących stanu zdrowia ludzi. Badania zanieczyszczeń powietrza cząstkami mineralnymi wewnątrz pomieszczeń wskazują, że znaczący udział w ich składzie mają składniki pyłów atmosferycznych przedostające się z zewnątrz (GÓRNY i in., 1994; GÓRNY i in., 1995; PASTUSZKA i in., 1995; TKOCZ, 2003; JABŁOŃSKA i in. 2008).

Na skład fazowy substancji mineralnej w tkance płucnej niewątpliwie duży wpływ ma także środowisko pracy. Dlatego w niniejszej rozprawie zwracano szczególną uwagę na to, aby próbki do badań nie pochodziły od osób pracujących w warunkach narażenia na zanieczyszczenia pyłowe. W zaledwie trzech przypadkach materiał do badań pochodził od osób pracujących w kopalni (tabela 3). Pozostałe próbki zawierały tkanki od osób, które przebywały w środowisku właściwym dla konurbacji katowickiej.

### 8.1. Ilość substancji mineralnej w tkance płucnej

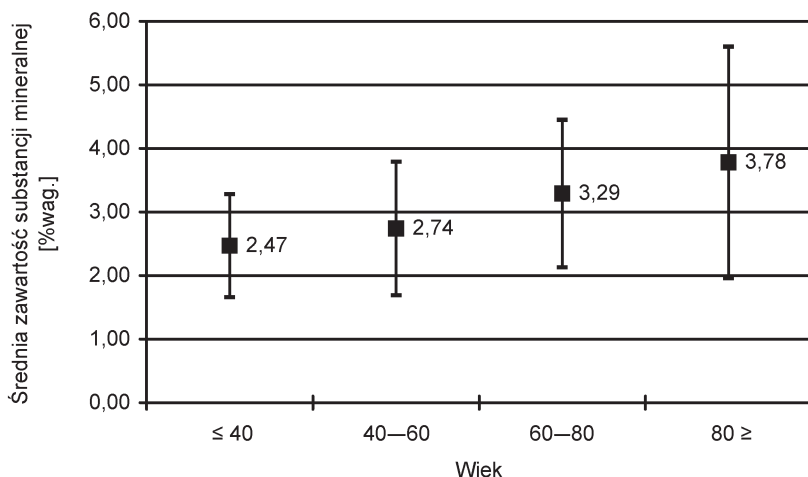
Ilość substancji mineralnej w płucach zależy od wielu czynników, między innymi od ilości substancji mineralnej we wdychanym powietrzu oraz wieku i trybu życia badanych. Naturalne i chorobowe procesy fizjologiczne, starzenie się organizmu oraz nałóg palenia papierosów to czynniki prowadzące do tzw. zwapnień, czyli mineralizacji autogenicznej.

Całkowite lub częściowe rozpuszczanie cząstek substancji mineralnej w płucach uwalnia metale mogące wbudować się w związki organiczne tworzące tkankę płucną, powodując powstanie tzw. mineralizacji ukrytej.

Ilość substancji mineralnej w tkance płucnej stanowi sumę składników mineralnych, które dostały się do płuc w procesie oddychania (składniki egzogeniczne) i nie uległy rozkładowi oraz mineralizacji autogenicznej, a także mineralizacji ukrytej.



Z przeprowadzonych badań wynika brak istotnej różnicy, jeśli chodzi o ilość substancji mineralnej w tkankach płucnych kobiet i mężczyzn (tabela 7). Porównując zawartość substancji mineralnej w tkankach płucnych osób palących i niepalących, obserwuje się jeszcze mniejszą różnicę, wynoszącą zaledwie 0,18 %wag. (tabela 7). Jednak w odniesieniu do konkretnych związków chemicznych, np. średniej zawartości krzemionki (rozdział 7.4), różnice między osobami palącymi i niepalącymi mogą być istotnie większe.



**Ryc. 6.** Zmienność średniej zawartości substancji mineralnej w tkance płucnej ludzi w zależności od ich wieku

Zgodnie z oczekiwaniem, stwierdzono niewielki wzrost zawartości substancji mineralnej w przypadku osób starszych (tabela 8), (ryc. 6). Różnice między sąsiednimi przedziałami wiekowymi, tj.  $\leq 40$  lat i 40–60 lat, 40–60 lat i 60–80 lat oraz 60–80 lat i  $\geq 80$  lat, wynoszą odpowiednio: 0,27 %wag., 0,55 %wag., 0,49 %wag. (rys. 6), a zatem największy wzrost ilości substancji mineralnej w tkance płucnej następuje u osób powyżej 60. roku życia (ryc. 6). Częściowo może on być kompensowany rozpuszczaniem niektórych składników mineralnych w płucach.

Zróźnicowanie substancji mineralnej zaznacza się nie tylko w ilości substancji mineralnej, ale również w zmienności jej występowania. Najmniejszą zmienność ilości substancji mineralnej obserwuje się w przypadku osób młodych, w przedziale wiekowym do 40. roku życia, których współczynnik zmienności kształtuje się na poziomie 41%. Najwyższą zmienność występowania substancji mineralnej stwierdzono w próbkach osób w przedziale wiekowym powyżej 80. roku życia. Współczynnik zmienności wzrasta w tym przypadku do 74% (tabela 8). W tkance płucnej tej grupy wiekowej, w przeciwieństwie do tkanki płucnej osób młodych, więcej różnorodnych czynników mogło mieć wpływ na wzrost zawartości substancji mineralnej.

Obserwowane zależności mogą też być związane z fizjologią płuc, gdyż po 30. roku życia następuje systematyczne zwapnienie tkanki płucnej (KONTUREK, 2001),

prowadzące do wzrostu zawartości substancji mineralnej w płucach. Proces ten potwierdzają otrzymane w niniejszej pracy wyniki, wskazujące na stopniowy wzrost zawartości substancji mineralnej w tkance płuc osób starszych (tabela 8, ryc. 5). Zatem najprawdopodobniej wraz z wiekiem rozwija się podwójny rodzaj mineralizacji w płucach. Następuje akumulacja pyłów pochodzenia atmosferycznego, które przedostały się do płuc na skutek oddychania zanieczyszczonym powietrzem, a także ma miejsce mineralizacja tkanki płucnej wywołana procesami fizjologicznymi, tzw. zwapnieniem tkanki płucnej. Dlatego w badanych tkankach płucnych wraz z wiekiem dawcy obserwowano wzrost koncentracji substancji mineralnej oraz wzrost współczynnika zmienności, sugerujący zwiększenie ilości substancji mineralnej w tkance płucnej zależne od ilości przedostających się do płuc pyłowych zanieczyszczeń. Tę tezę zdaje się potwierdzać porównanie ilości substancji mineralnej w tkankach osób palących i niepalących. Substancja mineralna występuje w większej ilości i w bardziej zmiennych ilościach w przypadku osób palących niż w przypadku osób niepalących (tabela 7). Przypuszczalnie należy to wiązać z dostarczaniem większej ilości substancji mineralnej do płuc wraz z dymem papierosowym (KOCH, 2006).

## 8.2. Składniki mineralne w tkance płucnej

Średnią zawartość składników mineralnych opisanych w tkance płucnej osób mieszkających w konurbacji katowickiej rozpatrywano w zależności od płci badanych, palenia przez nich papierosów (tabela 57) oraz w zależności od wieku (tabela 58).

Porównując ilości poszczególnych składników mineralnych w tkankach płucnych kobiet i mężczyzn, stwierdzono, że składniki główne, jak: węglany, krzemiany i glinokrzemiany oraz tlenki i wodorotlenki żelaza, występują w nieco większych ilościach w tkance płucnej kobiet. Największą różnicę wynoszącą 8,64 %obj. zaobserwowano pod względem ilości węglanów Ca oraz Ca i Mg, natomiast w przypadku krzemianów i glinokrzemianów różnica ta wynosiła 2,47 %obj., a jeśli chodzi o tlenki i wodorotlenki żelaza — 3,51 %obj. (tabela 57). Zawartość krzemionki jest o 4,76 %obj. wyższa w tkance płucnej pochodzącej od mężczyzn niż w tkance płucnej kobiet. Zawartość chlorków w próbkach pochodzących od mężczyzn jest wyższa o niemal 1 %obj. w porównaniu z ich zawartością w próbkach tkanek kobiet. Ilość stopów metali (stal i in.) jest niemal 2-krotnie wyższa w tkance płucnej mężczyzn niż kobiet. Spinele obserwowano we wszystkich próbkach, jednak w tkankach płucnych mężczyzn było ich 2-krotnie więcej niż w tkankach płucnych kobiet.

Porównując zawartość składników mineralnych w tkankach płucnych osób palących i niepalących stwierdzono, że największa różnica (14,25 %obj.) występuje pod względem zawartości węglanów Ca oraz Ca i Mg, których przewagę obserwowano w tkance osób niepalących. Jeśli chodzi o pozostałe składniki, to różnice w ich występowaniu nie są zbyt duże, choć niewielką przewagę obserwuje się w tkance

osób palących. W przypadku krzemianów i glinokrzemianów różnica ta wynosi 2,60 %obj., dla krzemionki 1,69 %obj., a dla tlenków i wodorotlenków żelaza — 2,65 %obj. Zawartość chlorków w tkance płucnej osób palących jest zaledwie o 1,37 %obj. wyższa od ich zawartości w tkance płucnej osób niepalących. Częstki o składzie siarczany wapnia obserwowano jedynie w tkance płucnej osób palących.

**Tabela 57.** Zestawienie średnich zawartości składników mineralnych w tkance płucnej [%obj.]

Składniki fazowe	K	M	P	N
Węglany (Ca oraz Ca i Mg)	38,56	29,91	27,59	41,84
Krzemiany i glinokrzemiany (skalenie, minerały ilaste, mullit itp.)	20,77	18,30	19,75	17,15
Krzemionka (forma amorficzna i krystaliczna)	6,80	11,56	10,88	9,19
Tlenki i wodorotlenki żelaza	14,60	11,09	12,82	10,17
Chlorki (halit i sylwin)	6,33	7,22	7,43	6,06
Żelazo metaliczne	1,93	2,28	2,25	2,06
Stopy metali (stal, Cu, Zn, Fe)	1,38	2,59	2,38	2,07
Siarczki (Zn, Pb, Fe)	2,57	2,69	2,46	3,10
Inne tlenki proste (Ti, Zn, Cr, Al, Zr)	0,00	2,98	2,76	1,05
Spinele (Fe, Al, Mn, Zn)	1,34	3,00	2,78	2,14
Siarczan Ca	1,00	2,39	2,98	0,00
Siarczan Ba (baryt)	1,25	1,56	1,54	1,35
Fosforan Ca	0,00	1,21	1,17	0,31
Fosforany REE i itru	0,24	0,14	0,15	0,19
Inne cząstki zawierające Cd, Cu, Ni, Ag, Au, Zn	3,23	3,09	3,04	3,32
S u m a	100,00	100,00	100,00	100,00

K — kobieta, M — mężczyzna, P — palący, N — niepalący.

Zawartość żelaza metalicznego utrzymuje się na podobnym poziomie we wszystkich próbach, niezależnie od płci czy palenia papierosów. Nie obserwuje się różnic w zawartości siarczków w zależności od płci, a nieco większą ilość stwierdzono w tkankach osób niepalących. Częstki o składzie tlenków prostych innych niż tlenki żelaza występowały przede wszystkim w tkankach pochodzących od mężczyzn. W tkankach osób palących było ich 2,5-krotnie więcej niż w tkankach niepalących. Natomiast siarczan baru obserwowano we wszystkich analizowanych próbkach. Jego średnia zawartość w tkankach kobiet, mężczyzn czy tkankach osób palących bądź niepalących utrzymywała się na jednakowym poziomie. Fosforanu wapnia nie stwierdzono w tkankach płucnych kobiet. Natomiast zawartość fosforanu ziem rzadkich lub itru była najmniejsza z wszystkich wyróżnionych składników. Pozostałe cząstki o nieokreślonych strukturach zawierające metale ciężkie zajmowały ok. 3 %obj. wszystkich analizowanych składników mineralnych.

**Tabela 58.** Udział procentowy poszczególnych składników mineralnych w tkance płucnej w zależności od wieku

Składniki fazowe	< 50 [n = 3]	50—70 [n = 4]	> 70 [n = 5]	Suma
Węglany (Ca oraz Ca i Mg)	16,32	37,85	45,83	100,00
Krzemiany i glinokrzemiany (skalenie, minerały ilaste, mullit itp.)	31,90	40,76	27,34	100,00
Krzemionka (forma amorficzna i krystaliczna)	30,00	44,96	25,04	100,00
Tlenki i wodorotlenki żelaza	39,89	39,47	20,64	100,00
Chlorki (halit i sylwin)	36,21	38,80	24,99	100,00
Żelazo metaliczne	32,76	40,40	26,84	100,00
Stopy metali (stal, Cu, Zn, Fe)	35,86	34,78	29,36	100,00
Siarczki (Zn, Pb, Fe)	25,18	30,98	43,84	100,00
Inne tlenki proste (Ti, Zn, Cr, Al, Zr)	20,94	16,87	62,19	100,00
Spinele (Fe, Al, Mn, Zn)	32,34	31,12	36,54	100,00
Siarczan Ca	51,61	17,74	30,65	100,00
Siarczan Ba (baryt)	27,04	24,39	48,57	100,00
Fosforan Ca	52,99	24,94	22,07	100,00
Fosforany REE i itru	26,04	37,28	36,68	100,00
Inne cząstki zawierające Cd, Cu, Ni, Ag, Au, Zn	36,92	32,74	30,34	100,00

Średnią zawartość poszczególnych składników mineralnych rozpatrywano ze względu na różnice wiekowe badanych. Aby liczba poszczególnych prób w przedziałach wiekowych nie była zbyt zróżnicowana, całość podzielono na trzy przedziały wiekowe: tkanki pochodzące od osób poniżej 50. roku, powyżej 50 lat, ale poniżej 70. roku życia oraz tkanki od osób powyżej 70 lat (tabela 58).

Zestawienie średnich zawartości składników mineralnych w poszczególnych grupach wiekowych pozwala na zaobserwowanie pewnych różnic w ilości ich występowania.

Średnia zawartość niektórych składników, jak dominującego w tkance płucnej węglanu Ca oraz Ca i Mg, rośnie wraz z wiekiem. Podobnie wraz z upływem lat w tkance płucnej obserwuje się wzrost niektórych akcesorycznych składników mineralnych, np. siarczków.

Zaobserwowano, że wraz z wiekiem średnie zawartości cząstek o składzie tlenków i wodorotlenków żelaza, stopów metali, fosforanu wapnia oraz cząstki o strukturach nieokreślonych wykazują tendencje malejące. Ilość krzemianów i glinokrzemianów, krzemionki, żelaza metalicznego wzrasta do przedziału 50—70 lat, a następnie ich zawartość spada w tkankach osób powyżej 70 lat. Siarczan baru natomiast największą koncentrację osiąga w tkankach osób powyżej 70. roku życia (jest go nawet 2-krotnie więcej niż w tkankach osób z przedziału 50—70 lat).

Z przytoczonych zestawień wynika, że ilość poszczególnych składników mineralnych w tkance płucnej jest uzależniona raczej od wieku, nieliczne składniki można wiązać z nałogiem palenia papierosów, jak np. siarczan wapnia, który stwierdzono

tylko w tkankach osób palących. Jediną różnicą w składzie mineralnym uzależnionym od płci było stwierdzenie w tkankach płucnych mężczyzn 2-krotnie wyższej ilości stopów metali oraz spineli aniżeli w tkankach płucnych kobiet.

### 8.3. Porównanie wskaźnikowych składników mineralnych w tkance płucnej ze składem mineralnym pyłów atmosferycznych w konurbacji katowickiej

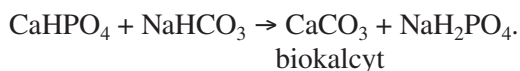
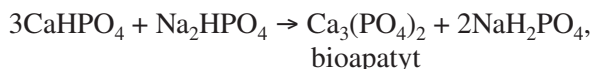
Większość obserwowanych w tkance płucnej cząstek mineralnych pod względem składu odpowiada pyłom zanieczyszczającym atmosferę konurbacji katowickiej. Dotyczy to zarówno składników dominujących w tkankach płucnych, jak: krzemiany, glinokrzemiany, krzemionka (fazy krystaliczne i amorficzne) oraz tlenki żelaza, które są również głównymi zanieczyszczeniami mineralnymi powietrza w omawianej konurbacji (JABŁOŃSKA, JANECEK, 2001; JABŁOŃSKA, 2003; JABŁOŃSKA i in., 2003; JANECEK, JABŁOŃSKA, 2010), jak i składników akcesorycznie zanieczyszczających atmosferę i występujących w znacznie mniejszych ilościach w tkance płucnej, wśród których można wyróżnić: żelazo metaliczne, stopy metali, siarczki Fe, Zn, Pb, niektóre tlenki proste, spinele, baryt i fosforany ziem rzadkich oraz itru. Podobny skład mineralny zawierają nieorganiczne zanieczyszczenia powietrza wewnątrz pomieszczeń (JABŁOŃSKA i in., 2008).

Różnice między składem mineralnym tkanek płucnych a składem pyłowych zanieczyszczeń powietrza w konurbacji katowickiej dotyczą jedynie ilości poszczególnych wymienionych wcześniej składników.

Składnikami dominującymi w tkance płucnej są węglany w postaci kalcytu oraz kalcytu magnezowego pochodzenia biogenicznego, stanowiące niemal 32 %obj. (tabela 10), podczas gdy pyły atmosferyczne w konurbacji katowickiej zawierają zaledwie kilka procent objętościowych kalcytu, dolomitu i ankerytu, co czyni je składnikami podrzędnymi (JABŁOŃSKA, 2003; JABŁOŃSKA i in., 2003).

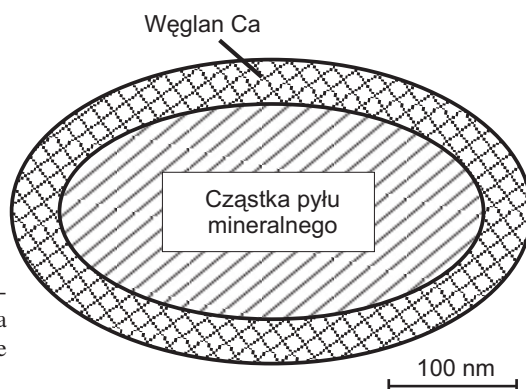
Tworzenie się biogenicznego węglanu wapnia (kalcytu) oraz węglanu wapnia i magnezu (kalcytu magnezowego) jest związane z nie w pełni poznanymi procesami wapnienia płuc (CHAN i in., 2002).

Wapń związany w wodorofosforanie (V) wapnia  $\text{CaHPO}_4$  rozprowadzany jest w organizmie wraz z krwią. Gdy sole wapnia natrafiają na sprzyjające krystalizacji środowisko alkaliczne (wysokie pH), może dojść do krystalizacji bioapatytu lub biokalcytu w tkankach płucnych, zgodnie z reakcjami (CHAN i in., 2002):



Zauważono, że pH krwi w płucach (7,39—7,51) jest bardziej alkaliczne niż w innych organach (CHAN i in., 2002). Ponadto krystalizacji soli wapnia sprzyja odpowiedni stosunek powietrza wdychanego do wydychanego (CHAN i in., 2002). Istotny wpływ na krystalizację biokalcytu może mieć ciśnienie parcjalne  $\text{CO}_2$ , które w przypadku osób zdrowych jest na tyle wysokie, że może prowadzić do mineralizacji węglanowej. Natomiast w przypadku osób chorych być może dochodzi do zmniejszenia ciśnienia  $\text{CO}_2$  i zwiększenia działalności makrofagów, co może wpływać na zaburzenie gospodarki wapniowo-fosforanowej, prowadzące do krystalizacji bioapatytu.

Proces zwapnienia prowadzący do krystalizacji bioapatytu w tkankach miękkich jest często opisywany głównie w stanach patologicznych. Bioapatyt obserwowano w mineralizacji nowotworowej tkanek płucnych, mineralizacji naczyniowej oraz w mineralizacji zastawek serca itp. (PAWLIKOWSKI, 1991, 1993, 2003; PAWLIKOWSKI, PFITZNER, 1999; DOROZHKIN, 2009; VALDIVIELSO, 2011). Występowanie mineralizacji apatytowej w organizmie człowieka dotyczy z jednej strony mineralizacji konstruktywnej, gdyż bioapatyt stanowi budulec kostny (PAWLIKOWSKI, 1991), z drugiej zaś — zwapnienia w postaci bioapatytów dotyczą stanów chorobowych zarówno tkanek miękkich, jak i zwyrodnień kostnych (PAWLIKOWSKI, 1991, 1993, 2003; PAWLIKOWSKI, PFITZNER, 1999). Otrzymane do badań mineralogicznych próbki tkanki płucnej osób z konurbacji katowickiej nie wykazywały zmian chorobowych ani nie zawierały komórek nowotworowych. Być może dlatego proces zwapnienia ujawniał się w tych zdrowych tkankach wyłącznie w postaci węglanów wapnia oraz wapnia i magnezu.



**Ryc. 7.** Schematyczne przedstawienie mineralizacji węglanu wapnia (biokalcytu) na cząstce pyłu mineralnego obserwowane w tkance płucnej

Opisano też przypadek zwapnienia w postaci węglanu wapnia występującego w formie małych, nieregularnych ziaren i niekoncentrycznych warstewek o niestalonej genezie (CHAN i in., 2002). Autorka obserwowała także nagromadzenia węglanu wapnia w postaci cienkich warstewek otaczających cząstki mineralne pochodzenia atmosferycznego (ryc. 7), np. siarczki cynku (fot. 10). Mineralizacja węglanowa na egzogenicznych cząstkach mineralnych może być wynikiem reakcji obronnych organizmu przed ciałami obcymi (makrofagi otaczają cząstki pyłu, powodując wytrącanie węglanu wapnia), podobnych do reakcji po przebytych chorobach płuc, w czasie których dochodzi do zwapnienia uszkodzonych tkanek, choć dokładnie nie wiadomo,



jaki jest skład mineralny tych zwapnień (CHAN i in., 2002). Ponieważ badane przez autorkę próbki tkanek płucnych nie były zmienione chorobowo, można przypuszczać, że najprawdopodobniej węglany wapnia oraz wapnia i magnezu tworzą się w tkankach zdrowych na skutek zarówno mechanizmów obronnych, jak i procesów fizjologicznych prowadzących do wapnienia tkanek, co najczęściej może być związane ze starzeniem się organizmu (KONTUREK, 2001). Za zaprezentowaną hipotezę przemawia obserwacja wzrostu ilości węglanów wapnia oraz wapnia i magnezu w tkance płucnej osób starszych (tabela 58).

Krystalizacja biokalcytu i biokalcytu magnezowego zachodzi w tkance płucnej i spowodowana jest najprawdopodobniej reakcjami obronnymi organizmu, jak również procesami fizjologicznymi w zdrowej tkance płucnej w czasie starzenia się organizmu. Dlatego biokalcyt może być uznany za wskaźnik mineralizacji autogenicznej.

Składnikami dominującymi w pyłach zawieszonych konurbacji katowickiej są krzemiany oraz glinokrzemiany: kwarc, skalenie, mullit, minerały ilaste oraz szkliwa glinokrzemianowe. Ich ilość w zależności od sezonu (letniego i zimowego) waha się w przedziale od kilkunastu do kilkudziesięciu procent objętościowych (JABŁOŃSKA, 2003; JABŁOŃSKA i in., 2003). W tkance płucnej ilość krzemianów oraz glinokrzemianów (z wyłączeniem krzemionki) średnio wynosi niemal 19 %obj., natomiast średnia ilość krzemionki (forma krystaliczna i amorficzna) przekracza 10 %obj. Stwierdzone w tkance płucnej minerały ilaste, skalenie, amfibole, pirokseny oraz kwarc odpowiadają składnikom pyłów atmosferycznych konurbacji katowickiej.

L. PAOLETTI i in. (1987) stwierdzili obecność kwarcu, amfiboli, piroksenów, skalenia oraz minerałów ilastych w tkance płucnej mieszkańców Rzymu narażonych głównie na zanieczyszczenia powietrza pochodzenia naturalnego (wietrzenie i erozja skał otaczających miasto). Identyczne minerały w tkance płucnej mieszkańców konurbacji katowickiej mogą również pochodzić ze źródeł naturalnych jako składniki uwolnione w procesach geologicznych (wietrzenie i erozja skał) i poddane dalekiemu transportowi, ale ich obecność w płucach może także wynikać z działalności antropogenicznej związanej z wykorzystaniem, obróbką i przerobem materiału skalnego. Minerały ilaste, skalenie oraz kwarc są składnikami popiołów po spalaniu stałych paliw kopalnych (SMOLKA-DANIELOWSKA, 1999; RATAJCZAK i in., 1999; WILCZYŃSKA-MICHAŁIK i in., 2009). Dlatego obecność tych składników w płucach mieszkańców konurbacji katowickiej może wynikać z nakładania się procesów zarówno naturalnych, jak i antropogenicznych. Ilość tych składników w tkance płucnej rośnie z wiekiem, osiągając największą koncentrację w przedziale 50—70 lat. Niewątpliwie wynika to z długotrwałego oddychania zanieczyszczonym powietrzem i kumulacji respirabilnych cząstek mineralnych w płucach. Obserwowany spadek ich ilości po 70. roku życia może być spowodowany działaniem makrofagów, prowadzącym do rozpuszczania faz krzemianowych i glinokrzemianowych (fot. 16). Cząstki egzogenicznej substancji mineralnej mogły też być otoczone maskującą warstewką węglanu wapnia lub wapnia i magnezu, jak w przypadku innych cząstek mineralnych (ryc. 7), np. siarczków cynku (fot. 10), co pozornie zmniejszało ich ilość w badaniach z użyciem SEM względem węglanów. Niezbadanym problemem pozostaje relacja między tempem gromadzenia zanieczyszczeń pyłowych w płucach a tempem ich rozpuszczania w płucach.

Depozycja w tkance płucnej minerałów ilastych, amfiboli, piroksenów, skaleni i kwarcu może być związana zarówno z procesami naturalnymi zanieczyszczającymi atmosferę ziemską, jak też z działalnością ludzi wykorzystujących skały na potrzeby gospodarcze.

Amorficzne cząstki glinokrzemianowe o sferycznych kształtach opisano w pyłach atmosferycznych konurbacji katowickiej (JABŁOŃSKA, 2003; JABŁOŃSKA i in., 2003). Opisywano je w popiołach lotnych jako składniki charakterystyczne dla spalania paliw zarówno przez energetykę zawodową (JABŁOŃSKA, JANECEK, 2001; JABŁOŃSKA, SMOLKA-DANIELOWSKA, 2001, 2003), jak i paleniskach domowych (WÓJCIK, SMOLKA-DANIELOWSKA, 2008).

Zatem amorficzne, sferyczne cząstki glinokrzemianowe stwierdzone w tkance płucnej mogą być uważane za wskaźniki spalania węgla przez energetykę zawodową oraz paleniska domowe.

Zarówno w pyłach atmosferycznych konurbacji katowickiej, jak i w tkankach płucnych stwierdzono po kilkanaście procent objętościowych tlenków żelaza. W pyłach atmosferycznych występowały w postaci hematytu, magnetytu i wüstytu; akcesorycznie obecne były spinele: franklinit, hercynit oraz jakobsyt (JABŁOŃSKA, 2003, JABŁOŃSKA i in., 2003). Wszystkie te składniki stwierdzono również w tkance płucnej, gdzie dodatkowo obserwowano ferrihydryt i goethyt. Hematyt i magnetyt znalazły zastosowanie w przemyśle hutniczym. Razem z wüstytem mogą powstawać w procesach termicznych związanych z przeobrażeniem substancji mineralnej występującej w węglu (STRUGAŁA, 1998; JABŁOŃSKA, 2003). Podobnie z przeobrażenia substancji mineralnej w węglu, na skutek procesów koksowniczych lub w warunkach nieefektywnego spalania (zbyt mała ilość tlenu), może powstawać magnetyt i inne spinele (STRUGAŁA, 1998; JABŁOŃSKA, JANECEK, 2001; JABŁOŃSKA, 2003). Właściwości magnetyczne niektórych tlenków i siarczków żelaza sprawiają, że można je uznać za antropogeniczne wskaźniki zanieczyszczeń gleb, do których przedostają się przede wszystkim w efekcie transportu w atmosferze. Ich źródłami emisji są głównie przemysł energetyczny, koksowniczy i hutnictwo, mniejszy wpływ ma także przemysł cementowy (MAGIERA i in., 2008—2010; JABŁOŃSKA i in., 2010). Stwierdzony w tkance płucnej ferrihydryt i goethyt mogą wskazywać na silnie utleniające środowisko spowodowane dostarczaniem tlenu do płuc w czasie oddychania, co może powodować utlenianie i uwodnienie innych tlenków żelaza (HUANG i in., 2006).

Chlorki w postaci halitu i sylwinu oraz chlorku ołowiu opisane w pyłach atmosferycznych konurbacji należały do składników rzadko występujących (JABŁOŃSKA, 2003). W tkankach płucnych nie zdołano zaobserwować chlorku ołowiu, natomiast halit i sylwin powstały prawdopodobnie w efekcie krystalizacji z płynów ustrojowych, podczas suszenia próbek poprzedzającego przygotowywania materiału do badań mineralogicznych. Halit i sylwin nie zostały zaklasyfikowane jako wskaźniki mineralne w tkance płucnej, gdyż przypuszczalnie powstały w trakcie przygotowania próbek do badań.

Składniki akcesorycznie obserwowane w pyłach atmosferycznych konurbacji katowickiej, takie jak: metaliczne żelazo, stopy metali (stal, stopy Cu, Zn, Fe) oraz siarczki ZnS i PbS, zaobserwowano również w małych ilościach (średnio



ok. 2 %obj.) w tkankach płucnych (tabela 10). Żelazo metaliczne oraz cząstki stopów metali potwierdzono w pyłach zawieszonych w powietrzu konurbacji katowickiej, napływającym znad zakładów zajmujących się produkcją i przeróbką stali (JANECZEK i in., 2012). Żelazo metaliczne obserwowano we wszystkich próbkach tkanek płucnych, niezależnie od płci badanych czy nałogu palenia papierosów, w tym samym zakresie ilościowym ok. 2 %obj., natomiast w tkankach płucnych pochodzących od mężczyzn stwierdzono 2-krotnie większą ilość cząstek stali i stopów (Fe, Cu, Zn) niż w tkankach płucnych kobiet. Większa zawartość stopów metali w tkance płucnej mężczyzn może być związana z częstszym posługiwaniem się przez nich różnymi narzędziami (np. korzystanie z pilników, ostrzenie narzędzi itp.). Żelazo metaliczne może więc być wskaźnikiem emisji antropogenicznej, związanej najprawdopodobniej z emisją pyłów z zakładów zajmujących się produkcją i obróbką stali, podobnie jak cząstki stali i stopów.

Siarczki ołowiu i cynku obserwowano w pyłach atmosferycznych konurbacji katowickiej związanych z powietrzem napływającym z rejonów wydobywania i przeróbki rud cynku i ołowiu (JANECZEK i in., 2012). Występowanie siarczków Zn i Pb w tkankach płucnych może być wskaźnikiem emisji związanej z przemysłem wydobywczym i przeróbczym rud cynku i ołowiu.

Tlenki proste: Ti, Zn, Cr, Al i Zr, występowały niezmiernie rzadko i zaobserwowano je jedynie w tkankach płucnych mężczyzn (tabela 10). Największą ich ilość (6,98 %obj. i 5,50 %obj.) stwierdzono w tkankach płucnych najstarszych palących mężczyzn — pracowników kopalni (tabela 38). W pyłach atmosferycznych konurbacji katowickiej również obserwowano tlenki proste (Ti, Sn, Al i Pb). Ich obecność wiązano z procesami przeróbczymi węgla (JABŁOŃSKA, 2003). Ponadto obecność cząstek zawierających Sn i Ti może być też efektem korozji przedmiotów cynowanych i pokrywanych tytanem. Tlenki Ti mogą również pochodzić z bieli tytanowej dodawanej do farb. Cząstki zawierające Al obserwowano w pyłach mineralnych w pomieszczeniach wewnętrznych (TKOCZ, 2003; JABŁOŃSKA i in., 2008). Wydaje się więc bardzo prawdopodobne, że tlenki proste (Ti, Zr, Al) mogą mieć źródło w procesach przeróbki węgla kamiennego, gdyż największą ich ilość stwierdzono u osób będących pracownikami kopalni, ale też cząstki zawierające Ti, Sn oraz Al mogą wskazywać na inne źródła antropogeniczne.

Siarczan wapnia w postaci gipsu zaobserwowano jedynie w tkankach płucnych osób palących. Prawdopodobnie składnik ten mógł również powstać jako faza wtórna. Jednym z głównych składników substancji mineralnej po spalaniu papierosów jest arkanit  $K_2SO_4$  (KOCH, 2006), dlatego płyny ustrojowe w tkankach płucnych osób palących mogły zawierać więcej rozpuszczonych jonów siarczanowych, co mogło doprowadzić do wykrystalizowania gipsu w tkance płucnej.

Baryt jest kolejnym akcesorycznym składnikiem występującym w pyłach atmosferycznych konurbacji katowickiej (RIETMEIJER, JANECZEK, 1996; JANECZEK i in., 1999; JABŁOŃSKA i in., 2001) oraz stwierdzonym w tkankach płucnych. Jego ilość w tkance płucnej nie zależy od płci czy nałogu palenia papierosów (tabela 57). Zauważalny jest natomiast prawie 2-krotny wzrost jego ilości w tkankach osób po 70. roku w stosunku do osób z przedziału 50—70 lat. Obecność barytu w pyłach atmo-

sferycznych konurbacji katowickiej jest związana z procesami spalania węgla kamiennego (RIETMEIJER, JANECZEK, 1996; JANECZEK i in., 1999; JABŁOŃSKA i in., 2001), zatem baryt może być uważany za wskaźnik antropogeniczny związany ze spalaniem węgla kamiennego.

Fosforan wapnia w postaci apatyty był obserwowany niezmiernie rzadko w pyłach atmosferycznych konurbacji katowickiej (JABŁOŃSKA, 2003). Również w tkankach płuc jego obecność stwierdzono jedynie w kilku próbach. Struktura fosforanu wapnia w tkance płucnej jest podobna do struktury apatyty lub hydroksyapatyty. Najbardziej prawdopodobna wydaje się biomineralizacja fosforanu wapnia, która może mieć związek z tworzeniem się bioapatyty na skutek być może zapoczątkowania patogennych procesów w tkance płucnej (PAWLIKOWAKI, 1987, 1993; CHANG i in., 2002). Dlatego fosforan wapnia może być uważany za wskaźnik biomineralizacji związanej ze stanami patogennymi.

Bardzo rzadko w tkankach płuc obserwowano występowanie fosforanu ziem rzadkich oraz fosforanu itru. Cząstki o takim składzie stwierdzono w pyłach atmosferycznych jako składniki akcesoryczne oraz w popiołach lotnych (SMOŁKA-DANIEŁOWSKA, JABŁOŃSKA, 2004); mogą być one znacznikami procesów spalania i przeróbki węgla kamiennego.

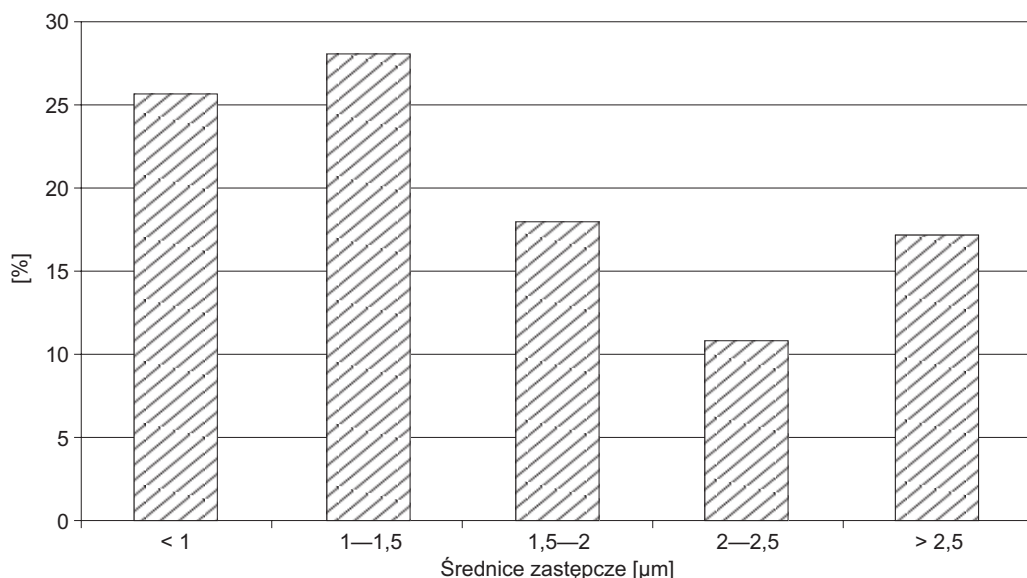
Większość faz akcesorycznie występujących w atmosferze konurbacji katowickiej była również identyfikowana w próbkach tkanek płucnych. Natomiast nie zaobserwowano w tkankach płucnych sadzy oraz chlorku ołowiu, obecnych w pyłach zawieszonych omawianego regionu.

W analizowanych próbkach tkanek płucnych nie zaobserwowano obecności włókien azbestowych.

## **8.4. Rozmiary cząstek, rozpuszczalność składników mineralnych i ich wpływ na zdrowie**

Ważnymi cechami cząstek mineralnych w tkance płucnej są przede wszystkim ich rozmiar, gęstość, kształt, powierzchnia właściwa i iloczyn rozpuszczalności. Rozmiary cząstek, ich kształt oraz gęstość wpływają na głębokość wnikania cząstek do układu oddechowego. Cząstki o rozmiarach od 5  $\mu\text{m}$  do kilkudziesięciu mikrometrów osadzają się na śluzówce nosogardzieli, pozostałe coraz mniejsze cząstki docierają do głębszych partii układu oddechowego (PLUMLEE i in., 2006). Cząstki o średnicach aerodynamicznych mniejszych niż 2  $\mu\text{m}$  przedostają się do pęcherzyków płucnych, gdzie następuje najbardziej aktywna wymiana tlenu i ditlenku węgla (PLUMLEE, ZIEGLER, 2006; PLUMLEE i in., 2006). Cząstki o średnicach mniejszych od 0,5  $\mu\text{m}$  zachowują się jak gazy i mogą bezpośrednio wnikać do krwioobiegu (MIGASZEWSKI, GAŁUSZKA, 2007).

Ze względu na to, że rozmiary cząstek decydują o głębokości ich wnikania do układu oddechowego dokonano pomiaru średnic zastępczych cząstek wszystkich ana-



**Ryc. 8.** Histogram udziału procentowego cząstek mineralnych o określonych średnicach zastępczych

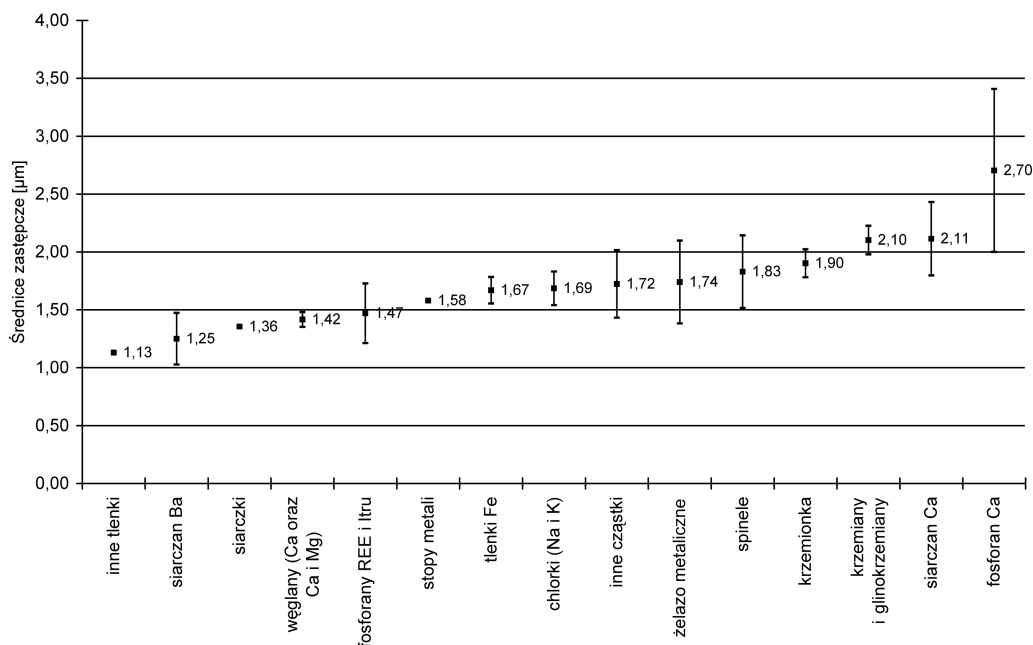
lizowanych składników mineralnych. Ich rozmiary zawierały się w przedziale od  $< 1 \mu\text{m}$  do ok.  $5 \mu\text{m}$ . Udział procentowy cząstek w przedziałach:  $< 1 \mu\text{m}$ ,  $1\text{--}1,5 \mu\text{m}$ ;  $1,5\text{--}2 \mu\text{m}$ ,  $2\text{--}2,5 \mu\text{m}$  oraz  $> 2,5 \mu\text{m}$  wynosi odpowiednio: 26%, 28%, 18%, 11% i 17% (rys. 8). Ponad 50% cząstek miało średnice zastępcze  $< 1,5 \mu\text{m}$ . Największe cząstki  $> 2,5 \mu\text{m}$  stanowiły zaledwie 17% wszystkich obserwowanych (ryc. 8).

Ponadto dokonano zestawienia średnich rozmiarów średnic zastępczych cząstek dla poszczególnych składników mineralnych stwierdzonych za pomocą SEM w tkankach płucnych (ryc. 9).

Najmniejsze średnice ( $1,34 \mu\text{m}$ ) miały cząstki tlenków prostych innych niż tlenki żelaza, natomiast największe średnice zastępcze ( $2,70 \mu\text{m}$ ) obserwowano w fosforanach wapnia. Najliczniej obserwowane w tkankach płuc węglany wapnia oraz wapnia i magnezu cechowały średnie rozmiary  $1,42 \mu\text{m}$ . Średnie rozmiary cząstek krzemionki oraz krzemianów i glinokrzemianów wynosiły odpowiednio  $1,90 \mu\text{m}$  i  $2,10 \mu\text{m}$  (ryc. 9).

Po wnikięciu do układu oddechowego cząstki ulegają rozpuszczaniu przez płyny ustrojowe. Podstawowy płyn znajdujący się w całym układzie oddechowym ma niemal neutralne  $\text{pH} = 7,4$ . Rozpuszczone cząstki mineralne i gazy są stosunkowo łatwo absorbowane przez system krwioobiegu (PLUMLEE, ZIEGLER, 2003; PLUMLEE i in., 2006). Drugim ważnym mechanizmem eliminacji cząstek mineralnych jest proces fagocytozy, czyli rozpuszczanie cząstek przez makrofagi.

Makrofagi zawierają hydrolazy (BRAIN, 1992), proteazy, lizozymy oraz cytotoksyczne substancje o kwaśnym odczynie w zakresie  $\text{pH} 4\text{--}5$ , które pomagają im w rozpuszczaniu obcych ciał (PLUMLEE, ZIEGLER, 2003; PLUMLEE, ZIEGLER, 2006). Niektórzy naukowcy wskazują nawet na występowanie płynów wewnątrzkomórkowych o  $\text{pH} 3\text{--}4$  (VAN OSS i in., 1999).



**Ryc. 9.** Średnie rozmiary średnic zastępczych poszczególnych składników mineralnych w tkankach płucnych osób z konurbacji katowickiej (zestawione od najmniejszych do największych)

Średnica makrofagów wynosi od 5 µm do 10 µm. Makrofagi mogą pochłaniać cząstki o rozmiarach od 2 µm do 5 µm (PLUMLEE, ZIEGLER, 2003). Niektóre cząstki ulegają rozpuszczeniu i dalszemu transportowi przez nabłonek pęcherzykowy do układu limfatycznego, inne natomiast reagują ze składnikami komórek, pozostając z makrofagami w pęcherzykach płucnych (PLUMLEE, ZIEGLER, 2006). Proces fagocytozy powoduje też uwalnianie substancji chemicznych, tzw. cytokin, do komórek sąsiadujących, co prowadzi do pozyskania kolejnych makrofagów i rozpuszczania dodatkowych obcych dla pęcherzyków płucnych cząstek (LEHNERT, 1992). W procesach rozpuszczania cząstek przez makrofagi duże znaczenie mają kształty cząstek. Długie włókna utrudniają proces fagocytozy, gdyż makrofagi nie mogą ich pochłoniąć, powoduje to ich obumieranie i uwolnienie substancji cytotoksycznej prowadzącej do uszkodzenia komórek sąsiadujących. Podobne mechanizmy zachodzą w przypadku cząstek o ostrokrawędzistych brzegach (PLUMLEE i in., 2006).

Dla określenia stopnia rozpuszczalności cząstek mineralnych istotna jest znajomość procesów utleniająco-redukcyjnych zachodzących w płucach. Cząstki wnikaące do układu oddechowego są utleniane przy ciśnieniu  $P_{O_2}$  od 0,02 atm do 0,13 atm, natomiast w pęcherzykach płucnych utlenianie następuje przy ciśnieniu  $P_{O_2}$  ok. 0,132 atm (PLUMLEE i in., 2006).

Znajomość składu fazowego zanieczyszczeń powietrza oraz rozmiarów i kształtów cząstek pozwala szacować ich wpływ na zdrowie człowieka (PLUMLEE, ZIEGLER, 2006).

Większość minerałów w środowisku naturalnym jest nierozpuszczalna lub słabo rozpuszczalna (PLUMLEE, ZIEGLER, 2003). Gdy dostaną się do organizmu człowieka,

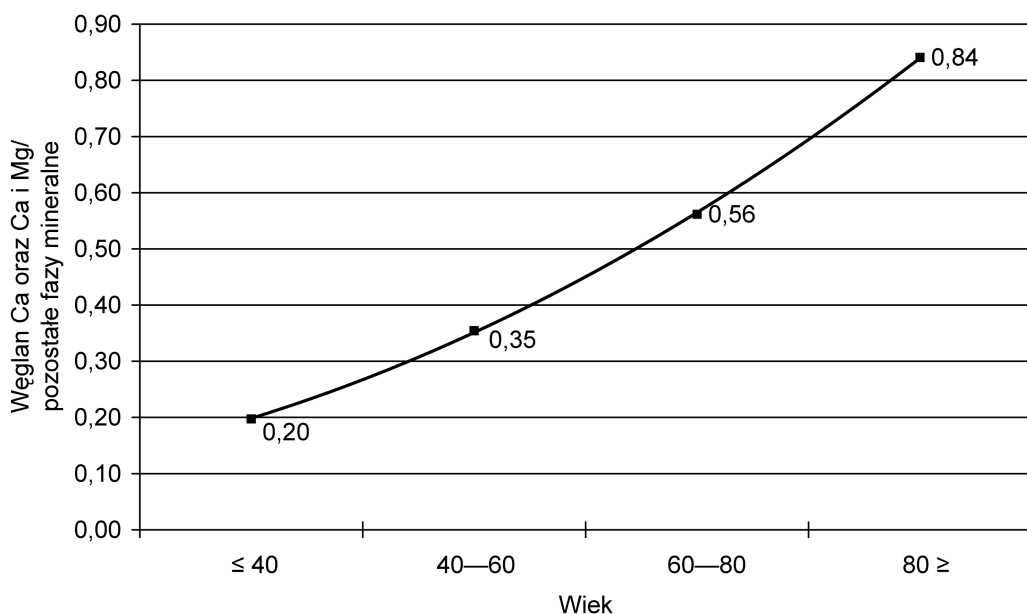
ich trwałość oraz reaktywność zależą od drogi ekspozycji (inhalacja, połykanie, absorpcja przez skórę). Każdą z tych dróg charakteryzuje określony rodzaj oddziaływania płynów ustrojowych na proces rozpuszczania cząstek mineralnych (PLUMLEE, ZIEGLER, 2006). Charakter powierzchni minerałów wnikaających do organizmu również wpływa na szybkość ich rozpuszczania (GUTHRIE, 1993).

G.S. PLUMLEE i T.L. ZIEGLER (2003) podzielili składniki fazowe w zależności od stopnia ich rozpuszczalności w płynach ustrojowych na:

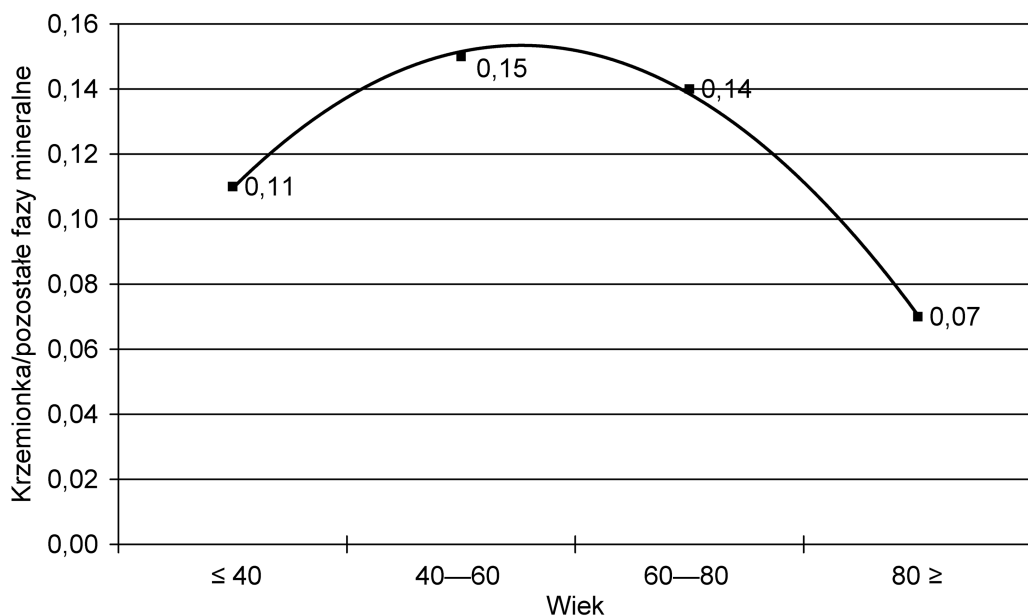
- biologicznie trwałe o słabej rozpuszczalności, zaliczając do nich azbesty amfibolowe, erionit i krystaliczną krzemionkę;
- średnio rozpuszczalne, jak: azbest chryzotylowy, popioły wulkaniczne, pyły kopalniane, syntetyczne włókna szklane oraz pył betonowy;
- łatwo rozpuszczalne, wliczając tu: ewaporaty solne, pyły cementowe, niektóre fazy stałe zanieczyszczone metalami, cząstki z przemysłu hutniczego, gazy wulkaniczne, a także lotne związki organiczne.

Węglan wapnia oraz węglan wapnia i magnezu są składnikami dominującymi w tkance płucnej osób zamieszkujących konurbację katowicką. Ich ilość rośnie wraz z wiekiem badanych osób (ryc. 10) w stosunku do pozostałych faz mineralnych (obliczenia wykonano z proporcji sumy średnic zastępczych cząstek węglanu Ca oraz Ca i Mg do sumy pozostałych składników mineralnych).

Kolejnymi fazami mineralnymi licznie występującymi w tkance płucnej osób z konurbacji katowickiej są krzemiany i glinokrzemiany. Obserwowano zarówno fazy krystaliczne, jak i amorficzne. Najbardziej odporne na procesy rozpuszczania w tkance płucnej są kwarc i trydymit (PLUMLEE, ZIEGLER, 2006).



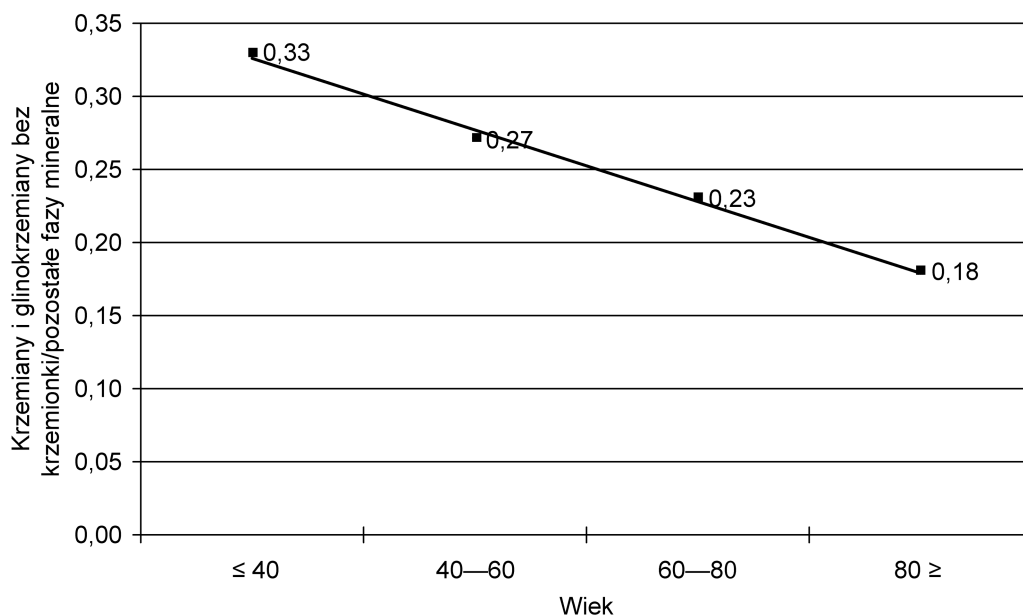
**Ryc. 10.** Wykres proporcji ilości węglanu wapnia oraz węglanu wapnia i magnezu do pozostałych składników mineralnych w tkance płucnej z podziałem na przedziały wiekowe



**Ryc. 11.** Wykres proporcji ilości cząstek krzemionki do pozostałych cząstek mineralnych z uwzględnieniem przedziałów wiekowych

Ilość krzemionki (krystalicznej i amorficznej) w tkance płucnej w stosunku do pozostałych składników mineralnych (obliczona na podstawie stosunku sumy średnic zastępczych cząstek o składzie krzemionki do sumy średnic zastępczych pozostałych składników mineralnych) rośnie, osiągając największą zawartość w tkankach płucnych osób w przedziale wiekowym 40—60 lat, następnie zaś maleje (ryc. 11). Wzrost może wskazywać na akumulację cząstek w tkance płucnej wraz z wiekiem. Natomiast spadek ilości krzemionki po 60. roku życia jest pozorny i wynika ze względnego przyrostu zawartości węglanów wapnia oraz wapnia i magnezu związanego z procesami fizjologicznymi.

Krystaliczna krzemionka stanowi jeden z podstawowych czynników (oprócz azbestów) narażenia zdrowia na pyłowe zanieczyszczenia przedostające się do organizmu drogą inhalacji (PLUMLEE, ZIEGLER, 2003). Może prowadzić do wielu chorób płuc, począwszy od stanów zapalnych przez silikozę po raka płuc włącznie (BRANDYS, 1999; MACIEJEWSKA, 2008). Jej szkodliwość jest uzależniona od rozmiaru cząstek oraz ich stężenia w powietrzu. Największe stężenia krystalicznej krzemionki najczęściej związane są z miejscem pracy w szczególnie szkodliwych warunkach (NORTON, GUNTER, 1999; STEENLAND, SANDERSON, 2001; FORASTIERE i in., 2002; BUJAK-PIETREK i in., 2008), choć specyficzne procesy zachodzące w środowisku naturalnym, jak np. transport pyłu kwarcowego z pustyń podczas burz piaskowych, mogą okresowo wpływać na wysokie stężenia tego minerału w powietrzu (BUZEA i in., 2007). Pozostałe krzemiany i glinokrzemiany obserwowane w substancji mineralnej tkanek płucnych występują jako fazy krystaliczne (amfibole, pirokseny, mullit, skalenie, minerały ilaste) lub formy amorficzne o charakterystycznych kulistych



**Ryc. 12.** Wykres proporcji ilości cząstek o składzie krzemianów (bez krzemionki) i glinokrzemianów do pozostałych cząstek mineralnych w danych przedziałach wiekowych

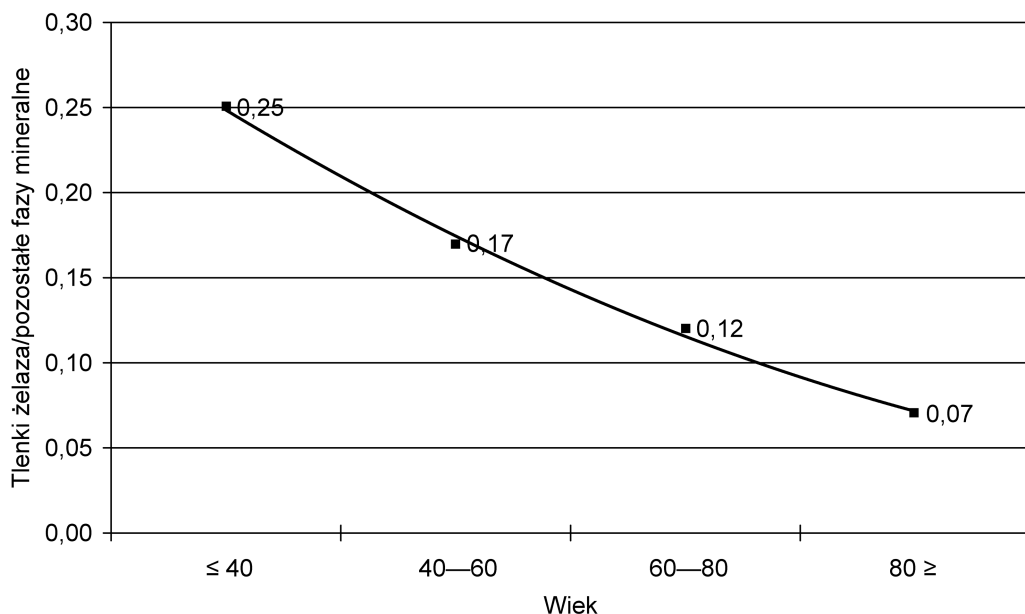
kształtach, typowych dla szkliw powstających w procesach spalania węgla (JABŁOŃSKA i in., 2003; JABŁOŃSKA, SMOLKA-DANIELOWSKA, 2003).

Ilość tych składników w stosunku do pozostałych faz mineralnych maleje wraz z wiekiem (ryc. 12). Materiały z procesów spalania węgla (i pozostałe odpady kopalniane) G.S. PLUMLEE i in. (2006) uznali za składniki słabo rozpuszczalne w płucach, dlatego prawdopodobnie niektóre związki glinokrzemianowe rozpuszczane są przez makrofagi (fot. 16). Może to dotyczyć zwłaszcza form amorficznych, które łatwiej ulegają rozpuszczaniu niż ich odpowiedniki krystaliczne (EWING, 1993).

Uznano, że pyły zawierające krzemiany i glinokrzemiany (zwłaszcza: miki, talk, kaolinit i inne minerały ilaste oraz glinokrzemiany) powstające w procesach wydobywania węgla, jego spalania oraz pochodzące z emisji innych gałęzi przemysłu mogą wywołać takie choroby, jak: zwłóknienie płuc, talkozę, silikozę oraz azbestozę (PLUMLEE, ZIEGLER, 2003; PLUMLEE i in., 2006).

Składnikami często występującymi w tkance płucnej były tlenki i wodorotlenki żelaza. Ich ilość w stosunku do pozostałych faz mineralnych również maleje wraz z wiekiem (ryc. 13). Fazy stałe zawierające metale, zgodnie z klasyfikacją G.S. PLUMLEE i in. (2006), zostały uznane za składniki o dobrej rozpuszczalności. Prawdopodobnie część z nich ulega rozpuszczaniu bądź ze względu na małe rozmiary cząstek (niektóre mają średnice zastępcze  $< 0,5 \mu\text{m}$ ), (tabela 26) mogą bezpośrednio przechodzić do krwioobiegu. Ponadto w przypadku osób starszych, na skutek spowolnienia procesów fizjologicznych (np. gospodarka hormonalna itp.), mineralizacja wapniowa może mieć większy wpływ na różnice w proporcji poszczególnych faz mineralnych.





**Ryc. 13.** Wykres proporcji ilości cząstek o składzie tlenków i wodorotlenków żelaza do pozostałych cząstek mineralnych, z uwzględnieniem przedziałów wiekowych

Stwierdzone w tkankach płuc pozostałe cząstki występujące w formach tlenkowych, metalicznych lub jako siarczki zawierające różne metale (np.: Fe, Ti, Al, Zn, Pb, Mn) mogą podlegać reakcjom utleniania. Mimo wysokiego stężenia tlenu w płynach płucnych, związki metali mogą też ulegać redukcji (PLUMLEE, ZIEGLER, 2003). W procesach redukcji może dojść do uwalniania tzw. reaktywnych form tlenu przyczyniających się do uszkodzenia kwasu nukleinowego, lipidów oraz białek, co prowadzi do wielu procesów chorobotwórczych (SCHOONEN i in., 2006; PLUMLEE i in., 2006). Autorzy coraz większej liczby publikacji opisują procesy biodostępności oraz inne biologiczne reakcje organizmu na różne związki metali (tlenki, siarczki, związki metaliczne), które często mogą mieć niekorzystny wpływ na zdrowie ludzkie (RIZZATO i in., 1986; DIEZ i in., 1989; ADAMSON i in., 2000; REEDER i in., 2006; SILVA i in., 2009; GHORBEL i in., 2010; KONCZOL i in., 2011).

Składnikiem, który obserwowano we wszystkich próbkach tkanek płucnych, był baryt. Jego obecność była najprawdopodobniej wynikiem wdychania powietrza zanieczyszczonego produktami spalania węgla. Średnia zawartość barytu w tkance płucnej wyniosła 1,47 %obj. Jego ilość była wyższa w tkankach osób starszych (tabela 59), co może wskazywać na kumulację tego pierwiastka. Niektóre cząstki barytu miały rozmiary średnic zastępczych  $< 0,5 \mu\text{m}$ , dlatego też mogły bezpośrednio z płuc przenikać do krwioobiegu. Toksyczność barytu nie została opisana.

Właściwości minerałów i ich wpływ na zdrowie człowieka budzą coraz większe zainteresowanie naukowców odczuwających potrzebę poznawania i zrozumienia procesów geochemicznych oddziałujących na bioreakcje substancji mineralnej, która dostaje się do organizmu podczas oddychania czy wraz z pożywieniem (PLUMLEE i in., 2006).



### 8.5. Wyniki analiz składu chemicznego pierwiastków występujących w tkance płucnej

Wyniki analiz chemicznych są uzupełnieniem badań mineralogicznych. Pozwoliły na wskazanie pierwiastków kumulujących się w tkance płucnej oraz pierwiastków, które mogą być rozprzodowane w organizmie, co może mieć wpływ na zdrowie ludzi.

Przeprowadzone analizy chemiczne dowiodły, że największą zawartość w tkankach płucnych osiągnęły: Ca, P, Na i Fe. Są one pierwiastkami biofilnymi uczestniczącymi w budowie organizmów żywych. Wapń wykazuje krystalochemiczne pokrewieństwo z sodem. Odgrywa ważną rolę w organizmie człowieka, odpowiada bowiem za prawidłową kurczliwość mięśni oraz krzepliwość krwi, wpływa też na pracę enzymów (MIGASZEWSKI, GAŁUSZKA, 2007).

Fosfor to pierwiastek niezbędny do życia człowieka, wchodzi w skład kości, zębów i błon komórkowych. Wspomaga utrzymanie odpowiedniego pH w organizmie, odgrywa ważną rolę w prawidłowym funkcjonowaniu mózgu oraz serca (<http://www.witaminka.info/fosfor.php> [data dostępu: 20.11.2012]. Sód jest pierwiastkiem nieodzownym w procesach metabolicznych organizmów żywych (MIGASZEWSKI, GAŁUSZKA, 2007).

Żelazo wchodzi w skład hemoglobiny, wielu enzymów, chroni komórki przed toksycznymi reakcjami utleniania, bierze udział w procesach oksydacyjno-redukcyjnych (KABATA-PENDIAS, PENDIAS, 1999).

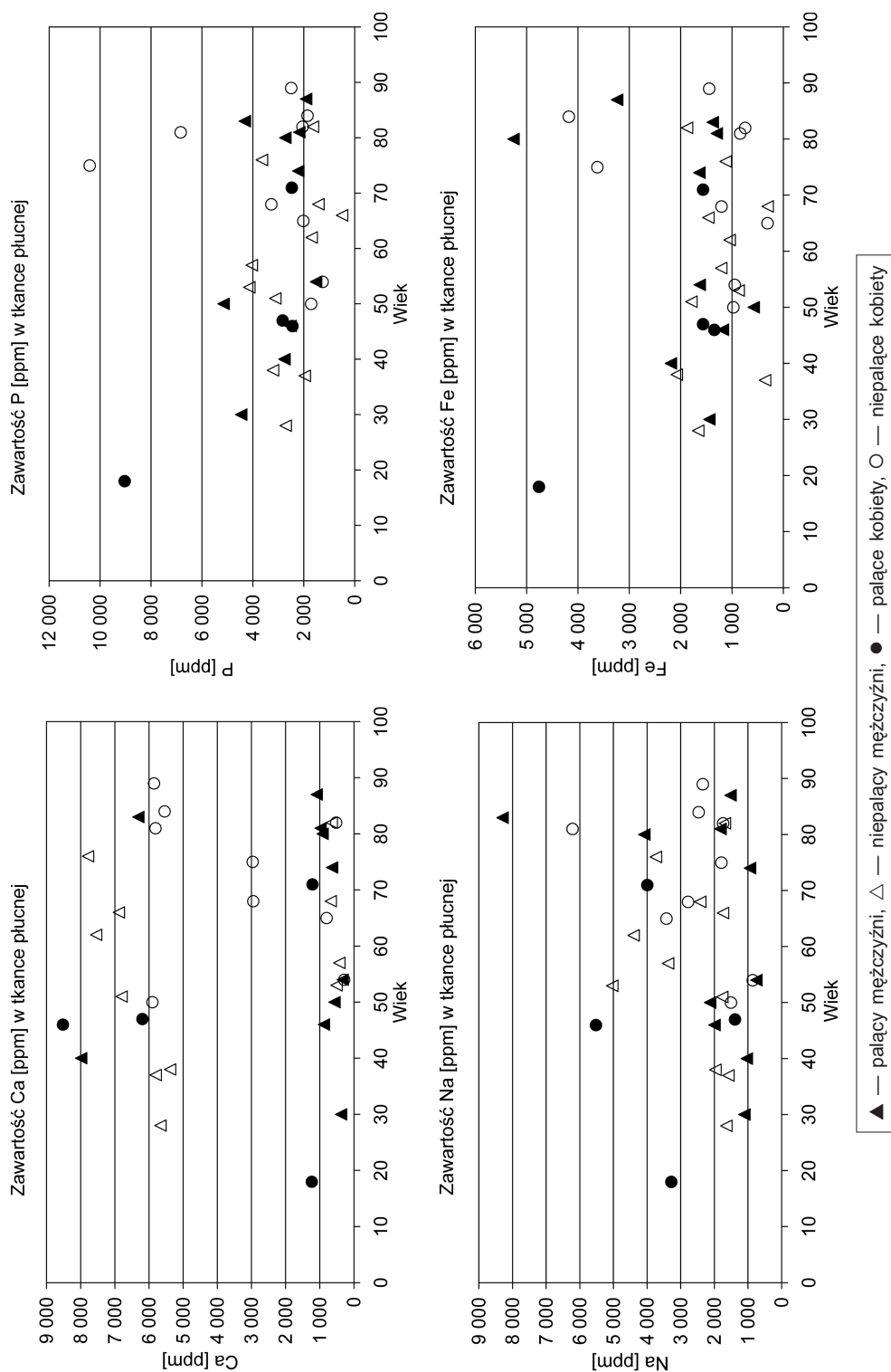
Na podstawie zestawionych ilości Ca, P, Na i Fe (ryc. 14) stwierdzono, że w zawartości wapnia można zauważyć dwa trendy. Większą zawartość tego pierwiastka obserwuje się w tkankach osób niepalących (od 3 000 ppm do 8 000 ppm) niż w tkankach osób palących, gdzie spada ona poniżej 1 500 ppm.

Ilość żelaza w tkance płucnej koncentruje się do wartości 2 000 ppm. W ok. 15% próbek ilość żelaza przekracza 3 000 ppm, a maksymalnie osiąga wartości bliskie 5 000 ppm.

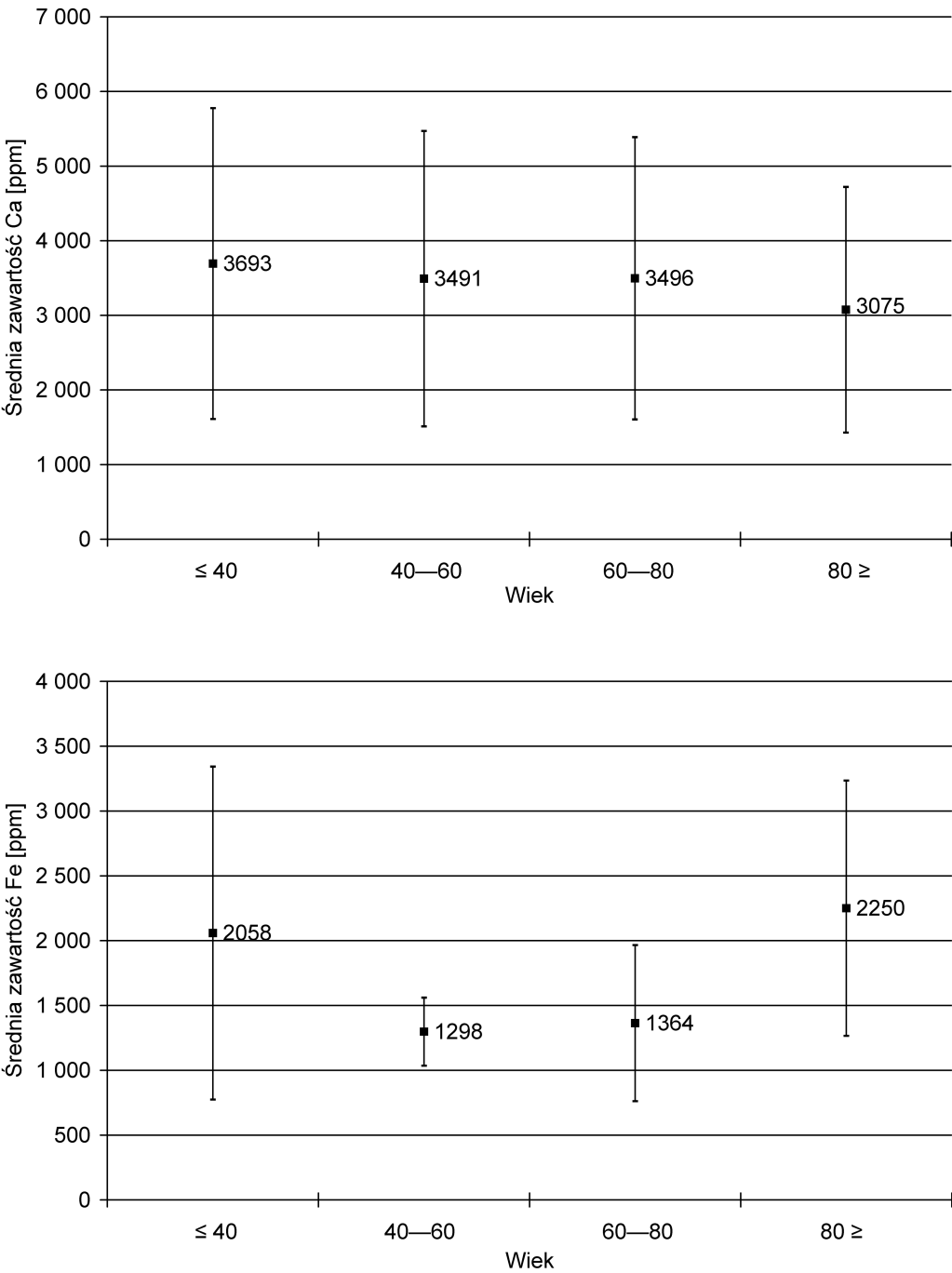
W tkance płucnej nie stwierdzono zależności ilości Ca, P, Na i Fe od płci badanej osoby. Ilość wapnia w tkankach płucnych wraz z wiekiem wykazuje nieznaczny spadek. Większą tendencję spadkową wraz z wiekiem obserwuje się w przypadku zawartości fosforu. Ilość sodu w tkance płucnej wzrasta wraz z wiekiem. Natomiast największe zróżnicowanie pod względem ilości uzależnione od wieku wykazuje żelazo (ryc. 15).

Pierwiastkami podrzędnie występującymi w tkance płucnej są Mg, Zn, Al oraz K. Magnez i potas to pierwiastki biofilne (KABATA-PENDIAS, PENDIAS, 1999).

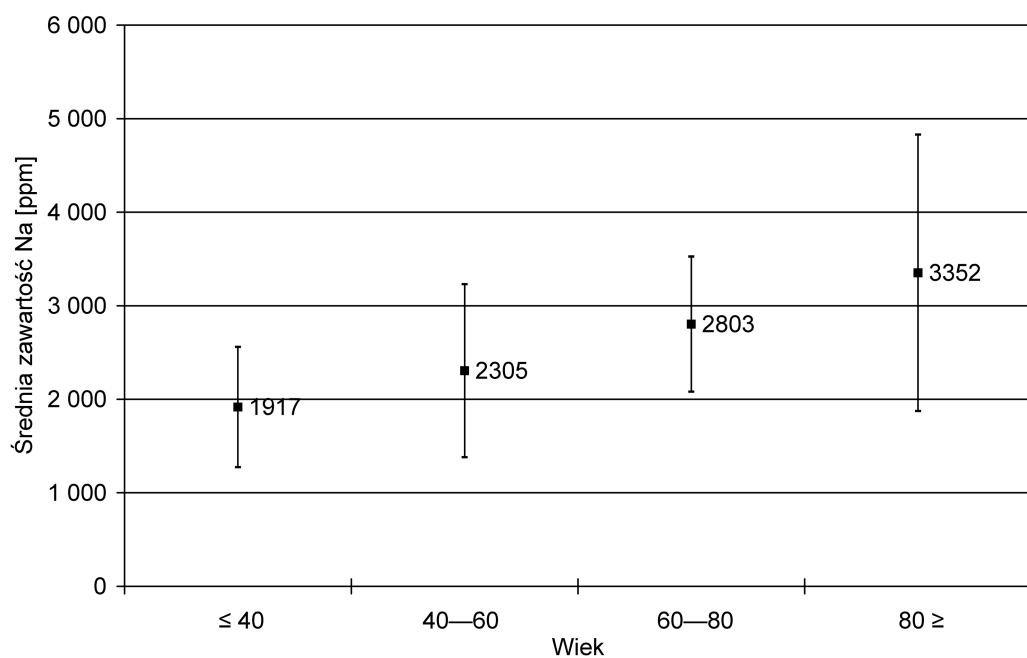
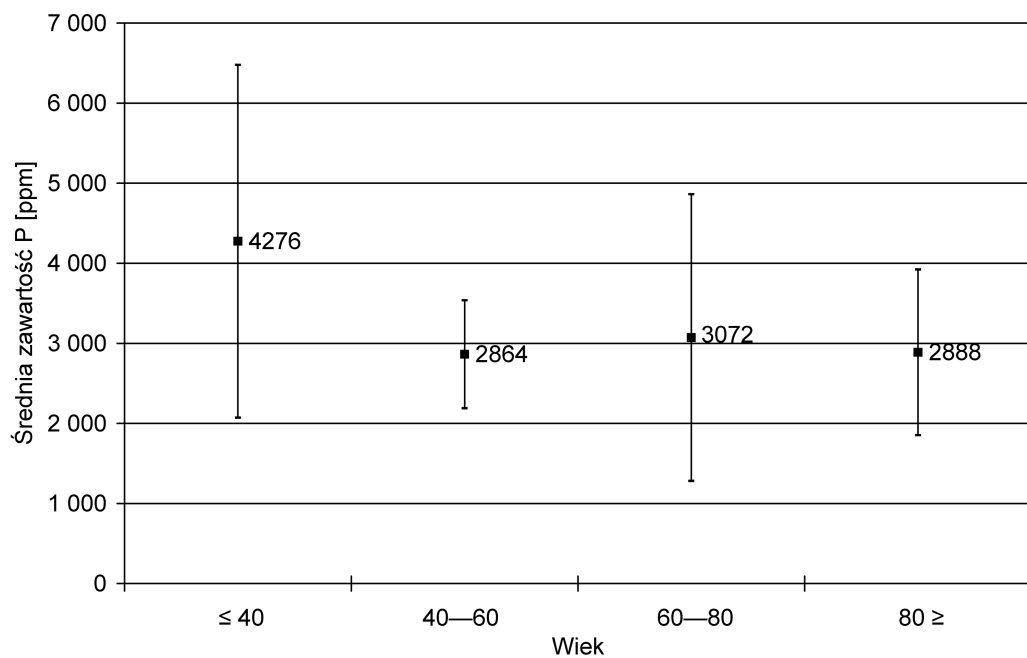
Magnez jest składnikiem kości ssaków, bierze udział w wielu procesach metabolicznych, a jego niedobory w organizmie są przyczyną licznych dysfunkcji, prowadzących do wielu chorób (KABATA-PENDIAS, PENDIAS, 1999). Średnie ilości magnezu w tkankach płucnych głównie występowały w przedziale od 200 ppm do 800 ppm, przy czym nieco wyższe wartości (od 400 ppm do 800 ppm) obserwowano w tkankach płucnych osób niepalących (ryc. 16).



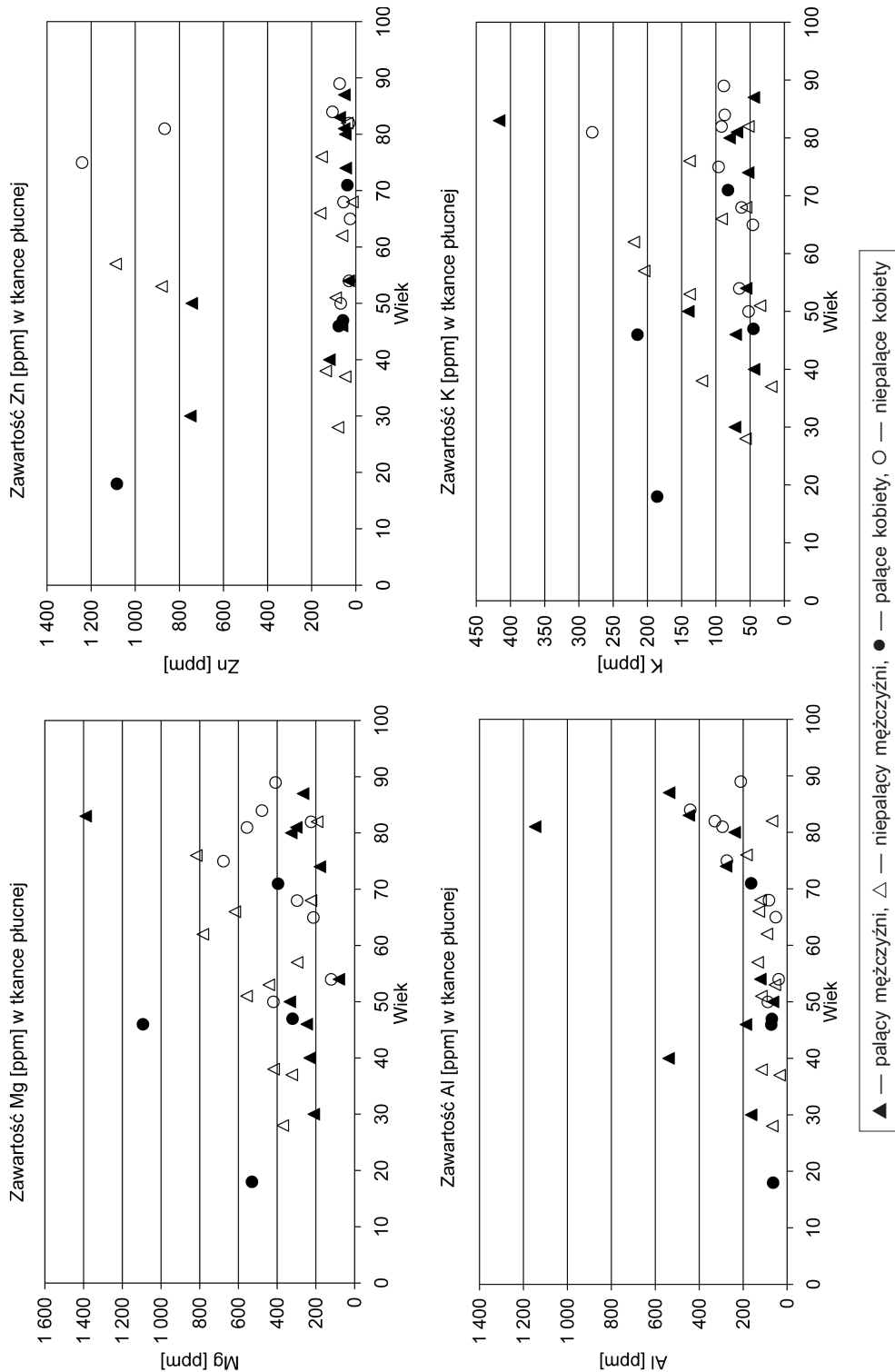
Ryc. 14. Wykresy zawartości Ca, P, Na i Fe [ppm] w tkankach płucnych na podstawie analiz chemicznych z użyciem ICP



Ryc. 15. Wykresy średnich zawartości Ca, P, Fe i Na w tkankach płucnych z uwzględnieniem



przedziałów wiekowych



Ryc. 16. Wykresy zawartości Mg, Zn, Al i K [ppm] w tkankach płucnych na podstawie analiz chemicznych z użyciem ICP

Potas jest pierwiastkiem oksyfilnym. Odgrywa ważną rolę w wielu procesach fizjologicznych organizmów żywych, pobudza działanie enzymów oraz wpływa na biosyntezę białka (MIGASZEWSKI, GAŁUSZKA, 2007). Reguluje pracę pęczka Hisa oraz decyduje o prawidłowej pracy serca. Przeważająca liczba prób tkanki płucnej zawiera potas w przedziale od ok. 50 ppm do 150 ppm. W przypadku ok. 17,5% wszystkich próbek wartość potasu przekracza 150 ppm.

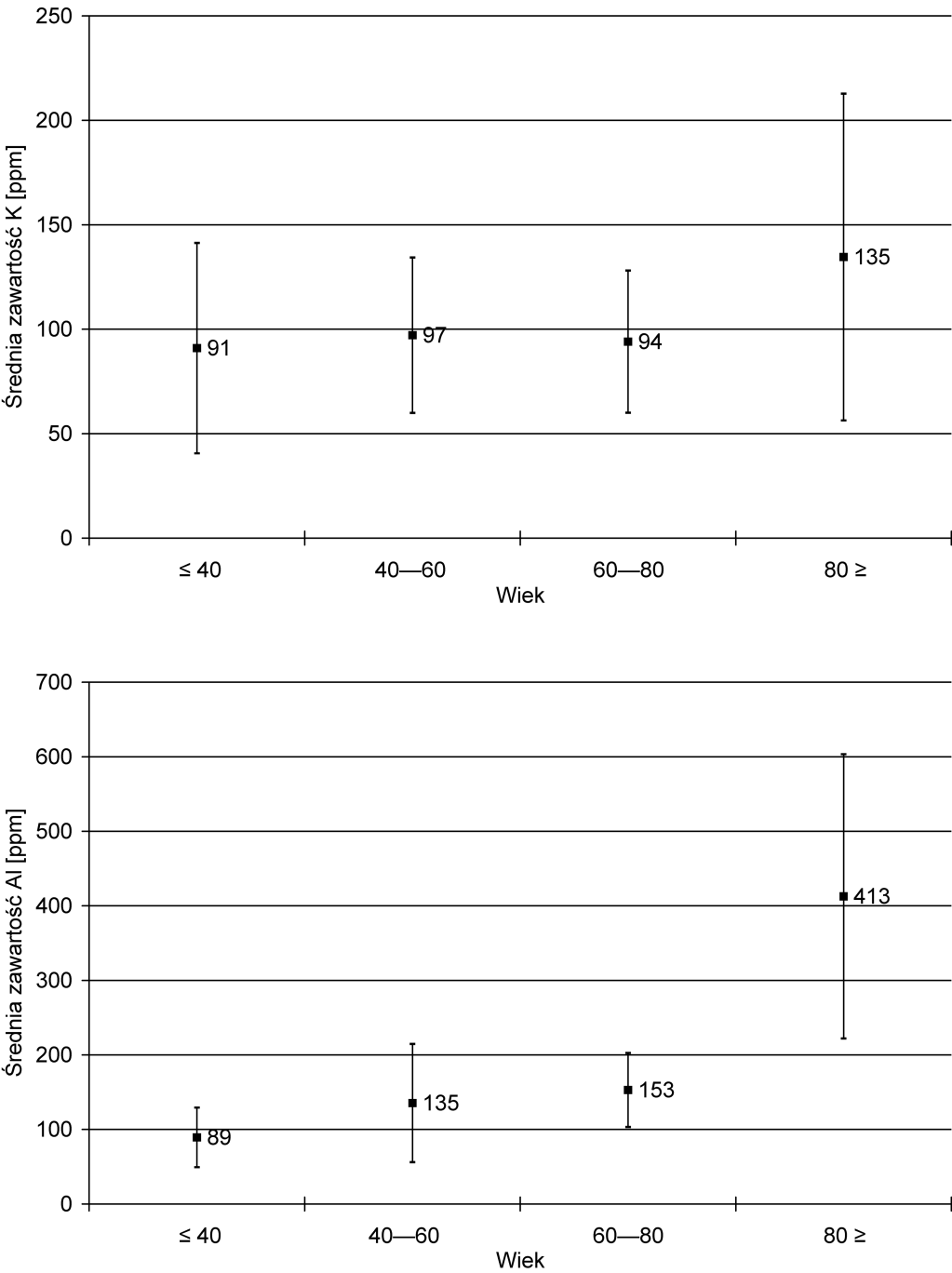
Nadmiar potasu może mieć wpływ na zaburzenia równowagi elektrolitycznej organizmu, a tym samym utrzymanie odpowiedniego pH we krwi i moczu.

Podwyższenie stężenia potasu w surowicy i wytworzenie bardziej kwaśnego środowiska ze względu na niedobór tlenu doprowadzają do zaburzeń oddechowych (<http://www.drkaslow.com/html/potassium.html> [data dostępu: 20.11.2012]).

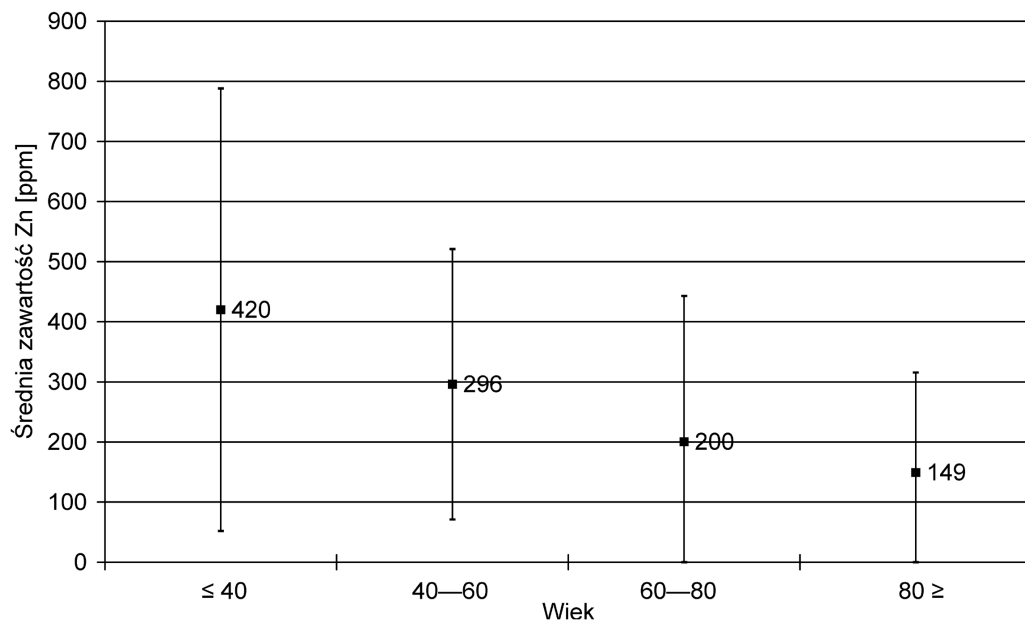
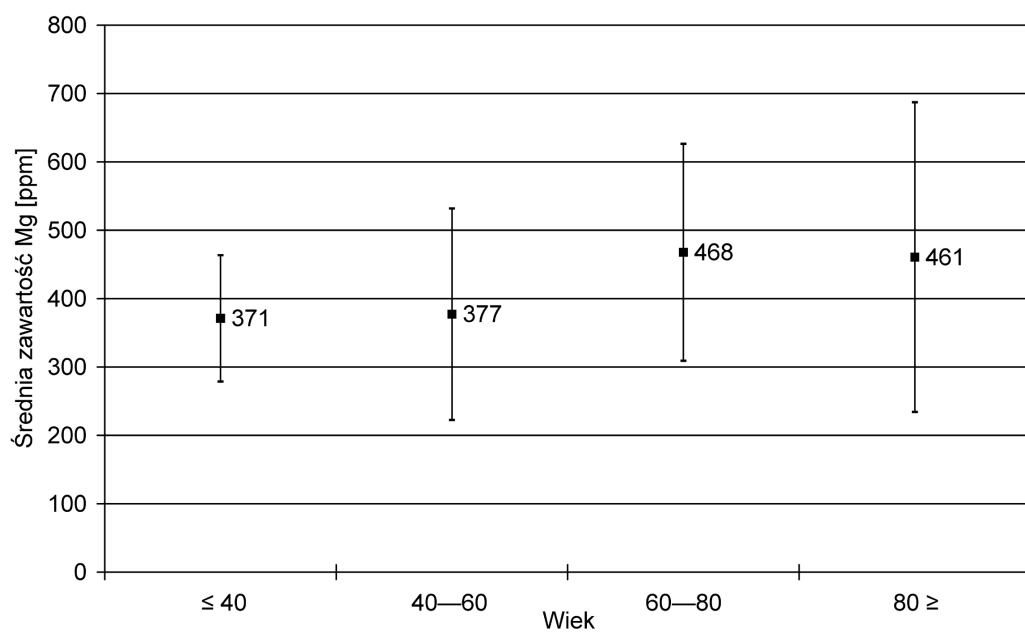
Ilość magnezu i potasu w badanych tkankach płucnych wraz z wiekiem nieznacznie wzrasta (ryc. 17). Niewielki wzrost magnezu w tkance płucnej może być spowodowany procesem biomineralizacji, ujawniającym się w postaci tzw. zwapnień, które najprawdopodobniej prowadzą do tworzenia się węglanów Ca oraz Ca i Mg. Ponieważ z wiekiem w tkankach płucnych obserwuje się niewielki spadek Ca, przy nieznacznym wzroście Mg, można przypuszczać, że u osób starszych zwapnienia tkanek płucnych mogą prowadzić do tworzenia się kalcytu magnezowego. Wiązanie Mg w biokalcyt magnezowy w tkance płucnej może powodować niedobory tego pierwiastka w płynie ustrojowym osób starszych.

Glin w organizmach ssaków lądowych występuje w ilościach śladowych od 0,5 ppm do 30 ppm (KABATA-PENDIAS, PENDIAS, 1999). Do organizmów żywych przedostaje się w procesie oddychania, wraz z pyłami zanieczyszczającymi atmosferę. Dlatego jego największe koncentracje znajdują się w płucach, gdzie jest zatrzymywany, a jego ilość wzrasta z wiekiem. Uważa się, że nadmiar glinu prowadzi do wielu chorób, między innymi: encefalopatii (dializacyjnej), wapnienia tkanek miękkich oraz zaniku elastyczności błon komórkowych i niedokrwistości, a także demencji typu alzheimerowskiego (choć najnowsze badania wskazują, że akumulacja glinu w uszkodzonych komórkach mózgu jest zjawiskiem wtórnym, a jego toksyczny wpływ na układ nerwowy nie jest w pełni wyjaśniony), (KABATA-PENDIAS, PENDIAS, 1999). Glin w analizowanych próbkach występuje w ilości: do 100 ppm w tkankach płucnych osób poniżej 50. roku życia, do 200 ppm w tkankach osób z przedziału 50—70 lat i wzrasta do niemal 600 ppm w tkankach płucnych osób powyżej 70 lat (ryc. 16). Przytoczone wyniki (ryc. 17) potwierdzają dane literaturowe o wzroście zawartości glinu w płucach wraz z wiekiem.

Cynk w organizmie człowieka występuje w stężeniach od 80 ppm do 200 ppm, a jego największe koncentracje znajdują się w nerkach i wątrobie, choć z upływem życia jego ilość maleje. Jest składnikiem różnych enzymów oraz uczestniczy w metabolizmie białek i węglowodorów, a przypuszczalnie także tłuszczu (KABATA-PENDIAS, PENDIAS, 1999). Nadmiar cynku w organizmie powoduje jego odkładanie w wątrobie, w formie kompleksów z białkami (SIEMIŃSKI, 2001), a nawet może doprowadzić do chorób nowotworowych (KABATA-PENDIAS, PENDIAS, 1999). Może działać uczulająco i podrażniająco na układ oddechowy (SIEMIŃSKI, 2001). Wydaje się, że z uwagi na ilość cynku analizowane tkanki płucne można podzielić na dwie grupy. Pierwszą sta-



Ryc. 17. Wykresy średnich zawartości K, Mg, Al i Zn w tkankach płucnych z uwzględnieniem



przedziałów wiekowych



nowią próbki, w których ilość cynku nie przekracza 200 ppm, drugą zaś — próbki o ilości cynku mieszczącej się w przedziale od ok. 700 ppm do ponad 1 200 ppm (ryc. 16).

Zgodnie z danymi literaturowymi, większość próbek tkanek płucnych zawiera do 200 ppm cynku. W ok. 20% analizowanych próbek ilość cynku przekracza wartość 200 ppm, co może oznaczać, że w 1/5 przypadków ilość cynku w tkance płucnej może być wysoka. Średnie zawartości cynku w tkankach płucnych w zależności od wieku badanych wykazują tendencje malejące (ryc. 17).

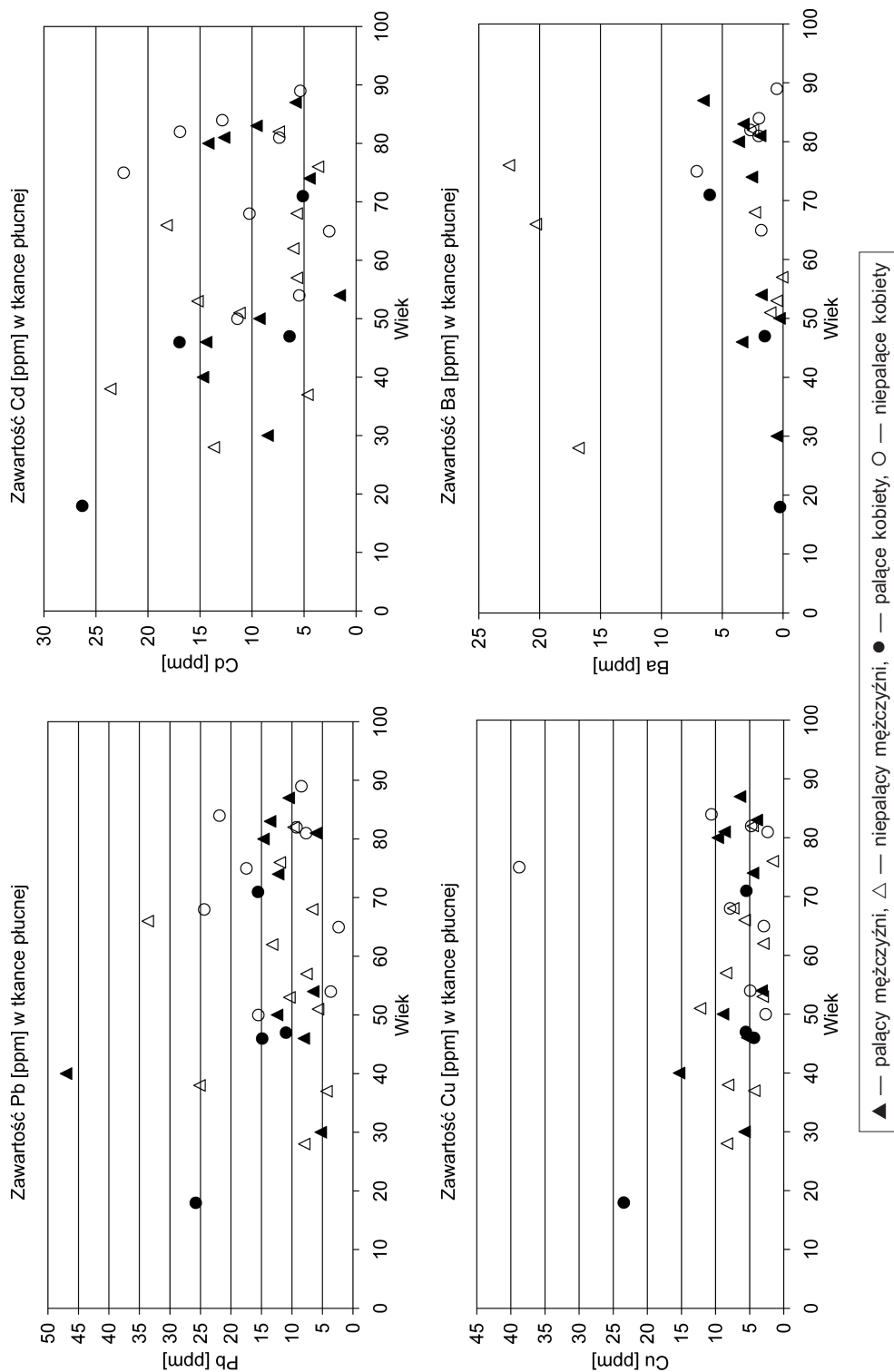
Pierwiastki takie, jak: ołów, kadm, miedź, bar, stront oraz mangan, stwierdzono w tkankach płucnych w najmniejszych ilościach. Stront, bar i mangan są pierwiastkami oksyfilnymi, natomiast ołów, kadm i miedź mogą występować zarówno w postaci siarczków, jak i tlenków (KABATA-PENDIAS, PENDIAS, 1999).

Ołów do organizmu człowieka dostaje się głównie przez układ oddechowy oraz pokarmowy (PLUMLEE, ZIEGLER, 2003). Najważniejszym źródłem emisji ołowiu przedostającego się do organizmu w procesie oddychania są drobne pyły wydostające się z silników samochodowych. Szacuje się, że w ten sposób do pęcherzyków płucnych dostaje się nie więcej niż od 7% do 15% ołowiu (SIEMIŃSKI, 2001). Ołów może przedostać się do środowiska, a następnie do organizmu człowieka także w wyniku innej działalności antropogenicznej, jak: przemysł wydobywczy i przeróbczy rud ołowiu, hutnictwo metali nieżelaznych, emisja w wyniku spalania węgla i ropy oraz używania farb z dodatkiem ołowiu, lutowania, używania pestycydów zawierających arsenian ołowiu oraz w efekcie spalania odpadów (REEDER i in., 2006). Ołów w całości przechodzi do krwi, gdzie łączy się z białkami osocza (KABATA-PENDIAS, PENDIAS, 1999).

Pierwiastek ten doprowadza do zakłócenia metabolizmu, zmniejszając aktywność enzymów, a także blokuje syntezę hemoglobiny (MIGASZEWSKI, GAŁUSZKA, 2007). Średnia zawartość ołowiu w tkankach zwierząt lądowych wynosi od 1 ppm do 12 ppm (SIEMIŃSKI, 2001). Największa liczba analizowanych próbek tkanek płucnych zawierała ołów w ilości nieprzekraczającej 15 ppm (ryc. 18). Około 20% próbek cechowała wyższa zawartość tego pierwiastka, od nieprzekraczającej 35 ppm (w tkance pochodzącej od osoby niepalącej) do ponad 45 ppm (w tkance osoby palącej).

Badając tkanki płucne, nie stwierdzono zależności ilości ołowiu od płci czy wieku danej osoby. Ołów w organizmach zwierząt i ludzi zawsze uważa się za składnik toksyczny (MIGASZEWSKI, GAŁUSZKA, 2007).

Kadm przedostaje się do środowiska na skutek działalności antropogenicznej. Spalanie węgla jest jednym z największych źródeł emisji kadmu do atmosfery. Szacuje się, że z różnych źródeł rocznie w Polsce do atmosfery kadm jest emitowany w ilości ok. 200 Mg, w tym 25% emisji tego pierwiastka pochodzi ze spalania węgla w paleniskach domowych (SIEMIŃSKI, 2001). Do środowiska kadm może się przedostać w wyniku działalności gospodarczej człowieka, na skutek przetwórstwa rud cynku oraz metalurgii cynku. Jest pierwiastkiem łatwo wchłanianym przez organizm i akumulowanym przez dłuższy czas w nerkach oraz wątrobie. Jego obecność w organizmie może być przyczyną choroby nadciśnieniowej, zaburzeń w prawidłowym funkcjonowaniu nerek, może też doprowadzić do chorób nowotworowych nerek



**Ryc. 18.** Wykresy zawartości Pb, Cd, Cu i Ba [ppm] w tkankach płucnych na podstawie analiz chemicznych z użyciem ICP

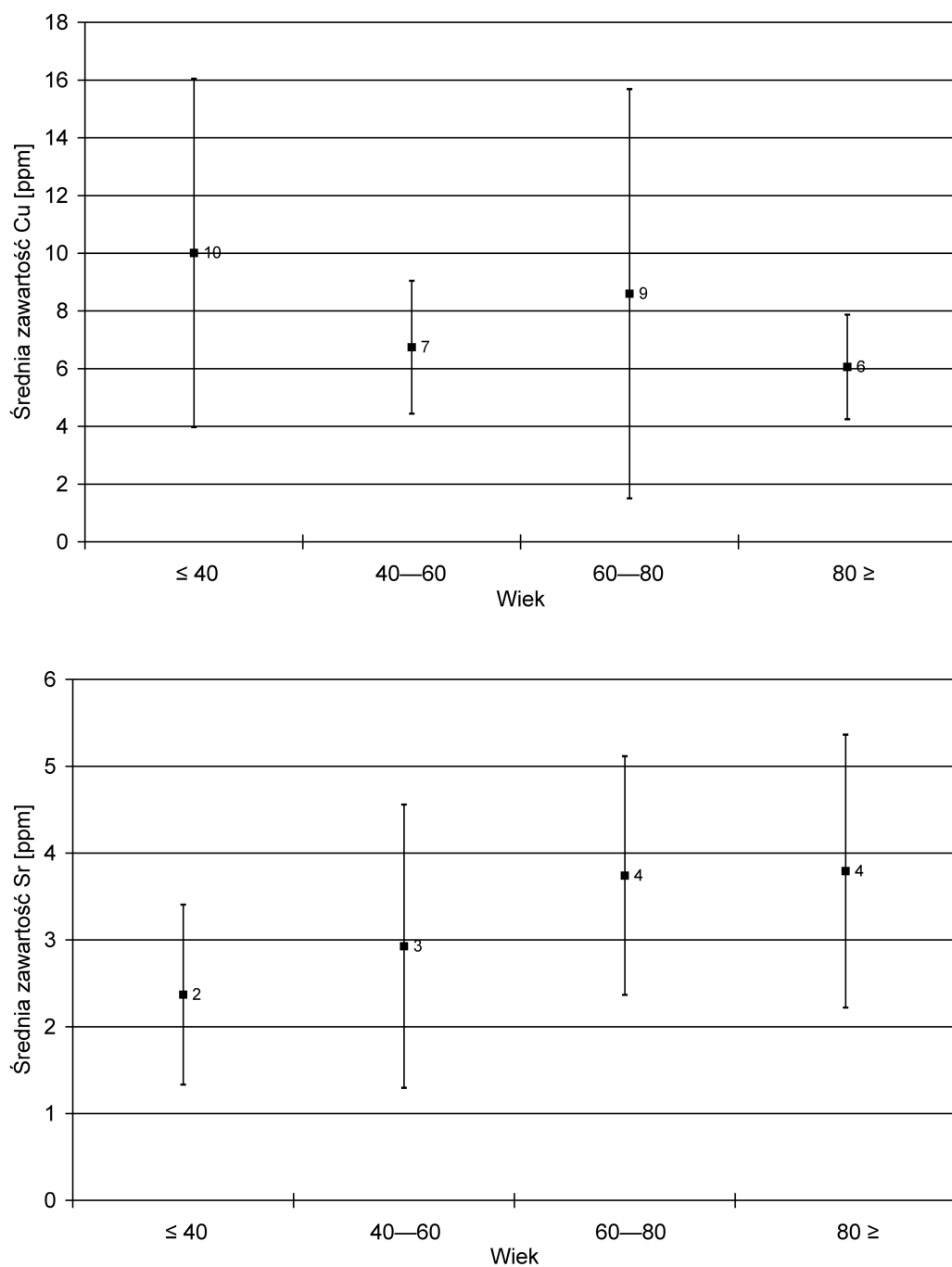
i gruczołu krokowego (KABATA-PENDIAS, PENDIAS, 1999), a także osteoporozy czy raka płuc (PLUMLEE, ZIEGLER, 2003).

Najwięcej analizowanych tkanek płucnych zawierało kadm w ilości od 5 ppm do 15 ppm (ryc. 18), a 17% próbek zawierało wartości wyższe. Nie stwierdzono zależności ilości kadmu w tkankach płucnych od płci, wieku czy nałogu palenia papierosów (tabela 54).

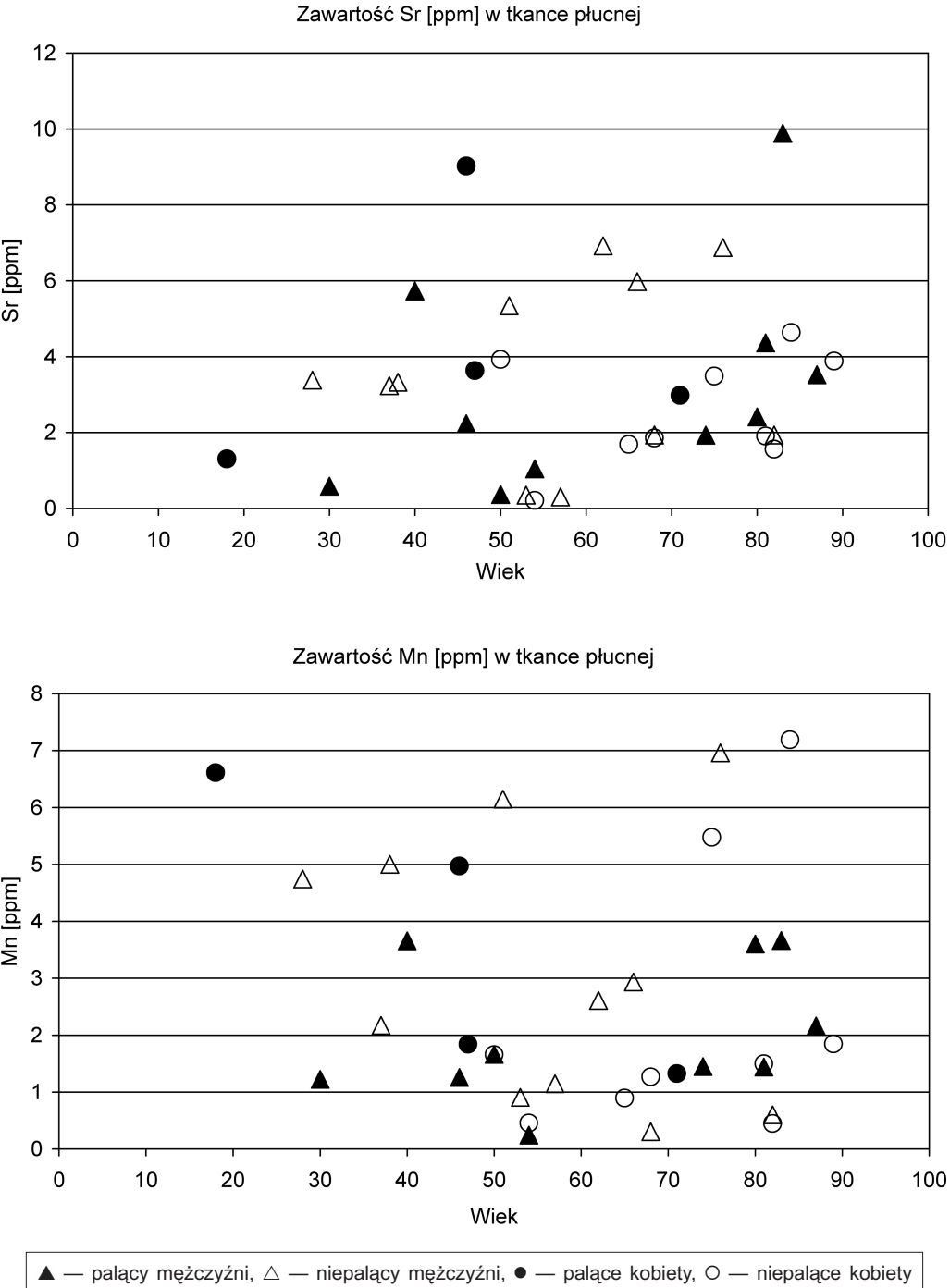
Miedź do środowiska przedostaje się w dużej mierze ze względu na działalność antropogeniczną człowieka. Do największych skażeń tym metalem dochodzi w rejonach objętych jego wydobyciem i przeróbką. Obserwuje się również wzrost zanieczyszczenia miedzią powietrza w aglomeracjach miejskich, na skutek nasilenia ruchu samochodowego oraz komunikacji z trakcji elektrycznych (KABATA-PENDIAS, PENDIAS, 1999). Miedź jest pierwiastkiem niezbędnym w procesach metabolicznych człowieka, reguluje procesy redukcyjno-oksydacyjne zachodzące w organizmie (MIGASZEWSKI, GAŁUSZKA, 2007). Odgrywa dużą rolę w budowie osłonek mielinowych włókien nerwowych, odpowiada za utrzymanie prawidłowego poziomu cholesterolu (SIEMIŃSKI, 2001). Większość organizmów wykazuje wysoką tolerancję na zawartość miedzi, jej nadmiar w organizmie człowieka może prowadzić do uszkodzenia wątroby, nerek, naczyń wieńcowych czy serca (KABATA-PENDIAS, PENDIAS, 1999). Badając tkanki płucne pochodzące od osób mieszkających w konurbacji katowickiej, nie stwierdzono zależności ilości występowania miedzi od płci, wieku czy nałogu palenia papierosów badanych. Większość próbek zawierała miedź w ilości do 10 ppm (ryc. 18). Stwierdzona w tkankach płucnych osób konurbacji katowickiej miedź, podobnie jak bar, wykazywała wysoki współczynnik zmienności występowania w analizowanych próbkach. Średnie zawartości Cu i Sr w tkankach płuc obrazuje ryc. 19.

Stront jest pierwiastkiem, który wykazuje duże powinowactwo geochemiczne z barem (MIGASZEWSKI, GAŁUSZKA, 2007). Ilość strontu stabilnego w powietrzu atmosferycznym nie jest dobrze poznana. Niewielkie podwyższone jego zawartości występują w rejonach narażonych na emisję pyłów z elektrowni węglowych. Nie odnotowano toksycznych koncentracji strontu w organizmach zwierząt, choć uważa się, że jego nadmiar wpływa na niedobory wapnia, fosforu, miedzi i kobaltu w organizmie (KABATA-PENDIAS, PENDIAS, 1999). Zawartość tego pierwiastka w analizowanych tkankach płucnych nie przekraczała 10 ppm (ryc. 20). Wraz z wiekiem badanych obserwowano wzrost średniej zawartości strontu w tkance płucnej (ryc. 19).

Bar w atmosferze miejskiej znajduje się w ilości ok. 100 ng/m<sup>3</sup>, a jego obecność jest spowodowana przede wszystkim spalaniem paliw kopalnych. Toksyczność baru jest uzależniona od rozpuszczalności związków chemicznych, które ten pierwiastek tworzy (KABATA-PENDIAS, PENDIAS, 1999). W przypadku zatrucia barem dochodzi do podwyższenia ciśnienia krwi, chorób serca oraz zaburzeń układu nerwowego i pokarmowego (MIGASZEWSKI, GAŁUSZKA, 2007). W analizowanych próbkach tkanek płucnych pochodzących od osób z konurbacji katowickiej ilość baru w większości przypadków nie przekracza 7 ppm (ryc. 18). Obserwuje się go niemal 2-krotnie więcej w tkankach płucnych osób niepalących niż w tkankach płucnych palących (tabela 54). W kilku próbkach odnotowano zawartość baru przekraczającą 15 ppm.



Ryc. 19. Wykres średnich zawartości Cu i Sr w tkankach płuc z uwzględnieniem przedziału wieku badanych



**Ryc. 20.** Wykresy zawartości Sr i Mn w tkankach płucnych [ppm] na podstawie analiz chemicznych z użyciem ICP

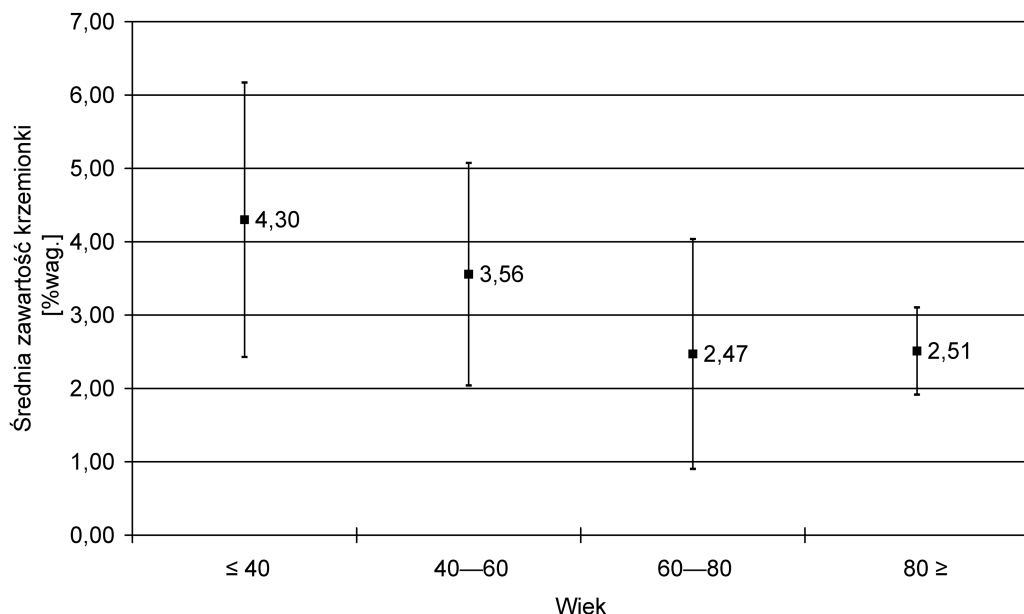
Bar stwierdzony w tkance płucnej ma najwyższy współczynnik zmienności spośród wszystkich analizowanych pierwiastków (tabele 53—54).

Źródłem manganu w powietrzu atmosferycznym są głównie procesy naturalne. Szacuje się, że nawet w rejonach miejsko-przemysłowych połowa jego zawartości ma pochodzenie naturalne. Źródłami antropogenicznymi emitującymi mangan do atmosfery są przemysł metalurgiczny oraz spalanie węgla i śmieci. Zawartość manganu w tkankach ssaków lądowych wynosi od 0,2 ppm do 10 ppm (KABATA-PENDIAS, PENDIAS, 1999).

Mangan wchodzi w skład dwóch enzymów mitochondrialnych. Wpływ niedoboru manganu w organizmie ludzi nie został opisany (SIEMIŃSKI, 2001). Wdychanie cząstek tlenku manganu o średnicach mniejszych niż 5  $\mu\text{m}$  może wywołać chorobę Parkinsona (MIGASZEWSKI, GAŁUSZKA, 2007).

Mangan w analizowanych próbkach tkanek płucnych nie przekraczał 8 ppm (ryc. 20). Nie zaobserwowano szczególnych różnic w zawartości manganu ze względu na płeć czy wiek badanych.

Krzem stanowi jeden z najważniejszych pierwiastków w skorupie ziemskiej, tworzy podstawową jednostkę strukturalną ( $\text{SiO}_4$ ) budującą krzemiany i glinokrzemiany. Krzem jest obecny w tkankach zwierząt morskich, gdzie jego zawartość dochodzi do 40 %wag. Natomiast największe zawartości tego pierwiastka w organizmach ssaków lądowych gromadzą się w kościach, ścięgnach, skórze i płucach (od 100 ppm do 500 ppm), (KABATA-PENDIAS, PENDIAS, 1999). Krzem usztywnia tkankę łączną ludzi i zwierząt. Największą zawartość tego pierwiastka w organizmie człowieka stwierdzono w nerkach i mięśniach (MIGASZEWSKI, GAŁUSZKA, 2007).



**Ryc. 21.** Wykres średniej zawartości krzemionki oznaczonej chemicznie z uwzględnieniem przedziału wieku badanych

Tabela 59. Zestawienie zależności pierwiastków chemicznych oznaczonych w tkance płucnej (wg KABATA-PENDIAS, PENDIAS, 1999)

	Ba	Cd	Cu	Mn	Pb	Sr	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	Zn
Ba	1,00	0,1633	0,0862	0,3977	0,2201	0,3615	0,0865	0,3193	0,1518	0,0668	0,3129	0,1076	0,0699	-0,0260
Cd	0,1633	1,00	0,6820	0,6267	0,6730	0,3452	0,2639	0,3149	0,6281	0,3547	0,4670	0,3149	0,6196	0,4366
Cu	0,0862	0,6820	1,00	0,5663	0,4864	0,1488	0,2504	0,1157	0,6687	0,1253	0,2636	0,0661	0,7624	0,5832
Mn	0,3977	0,6267	0,5663	1,00	0,5370	0,6367	0,2000	0,6514	0,6671	0,3573	0,6565	0,3600	0,5116	0,2321
Pb	0,2201	0,6730	0,4864	0,5370	1,00	0,4761	0,2720	0,5148	0,5383	0,2558	0,3829	0,2323	0,3371	0,1649
Sr	0,3615	0,3452	0,1488	0,6367	0,4761	1,00	0,3802	0,8400	0,2642	0,5261	0,8445	0,5576	0,1356	-0,1883
Al	0,0865	0,2639	0,2504	0,2000	0,2720	0,3802	1,00	0,1177	0,3329	0,1985	0,2078	0,1825	0,1597	-0,0140
Ca	0,3193	0,3149	0,1157	0,6514	0,5148	0,8400	0,1177	1,00	0,1645	0,3948	0,6906	0,4064	0,1633	-0,0892
Fe	0,1518	0,6281	0,6687	0,6671	0,5383	0,2642	0,3329	0,1645	1,00	0,1925	0,2951	0,2280	0,5136	0,2911
K	0,0668	0,3547	0,1253	0,3573	0,2558	0,5261	0,1985	0,3948	0,1925	1,00	0,8259	0,8861	0,5334	0,4180
Mg	0,3129	0,4670	0,2636	0,6565	0,3829	0,8445	0,2078	0,6906	0,2951	0,8259	1,00	0,8166	0,4835	0,2273
Na	0,1076	0,3149	0,0661	0,3600	0,2323	0,5576	0,1825	0,4064	0,2280	0,8861	0,8166	1,00	0,4630	0,2834
P	0,0699	0,6196	0,7624	0,5116	0,3371	0,1356	0,1597	0,1633	0,5136	0,5334	0,4835	0,4630	1,00	0,8326
Zn	-0,0260	0,4366	0,5832	0,2321	0,1649	-0,1883	-0,0140	-0,0892	0,2911	0,4180	0,2273	0,2834	0,8326	1,00

synergizm,

antagonizm i synergizm,

antagonizm, cyfra pogrubiona — wzajemne tendencje dodatnie

W tkankach płucnych osób zamieszkujących konurbację katowicką zawartość krzemionki ( $\text{SiO}_2$ ) analizowano metodą kolorymetryczną. Stwierdzono, że wraz z wiekiem jej ilość maleje (ryc. 21). Podsumowując zawartości analizowanych pierwiastków w tkance płucnej osób z konurbacji katowickiej, przedstawiono ich wzajemne zależności (tabela 59).

Wiele zaburzeń zdrowia wynika z nieprawidłowego zaopatrzenia organizmu w kilka pierwiastków jednocześnie. Ważne są między innymi relacje: miedź — cynk, miedź — żelazo (SIEMIŃSKI, 2001).

Na podstawie tabeli 59 określono pierwiastki wykazujące wzajemne zależności dodatnie:

**Cd** z Cu, Mn, Pb, Fe, P

**Cu** z Cd, Mn, Fe, P, Zn

**Mn** z Cd, Cu, Pb, Sr, Ca, Fe, Mg, P

**Pb** z Cd, Mn, Ca, Fe

**Sr** z Mn, Ca, K, Mg, Na

**Ca** z Mn, Pb, Sr, Mg

**F** z Cd, Cu, Mn, Pb, P

**K** z Sr, Mg, Na, P

**Mg** z Mn, Sr, Ca, K, Na

**Na** z Sr, K, Mg

**P** z Cd, Cu, Mn, Fe, K, Zn

**Zn** z Cu, P

Wzajemne tendencje dodatnie wykazują przeważnie pierwiastki, które mogły dostać się do płuc w wyniku wdychania zanieczyszczonego powietrza. Analizując pył zawieszony w konurbacji katowickiej, stwierdzono, że sadza często adsorbowała cząstki zawierające Fe, Pb, Cu, Mn (JABŁOŃSKA, 2003). Dodatkowo wzajemne tendencje wykazują też pierwiastki, które są niezbędne do prawidłowego funkcjonowania organizmu, jak: Na, K, Mg czy Ca z Mg.

Ujemne wartości wykazywał jedynie cynk z Ba, Sr, Al i Ca. Żadnych dodatnich tendencji nie ujawniały bar oraz glin. Zatem obecność Ba, Al i Zn może wskazywać na brak zależności dodatnich z pozostałymi pierwiastkami. Najprawdopodobniej występowanie baru i glinu może mieć związek z procesami spalania węgla. Wzrost zawartości glinu w tkance płucnej jest efektem wdychania pyłów zawierających szklisko glinokrzemianowe, które przypuszczalnie osadziło się w tkance płucnej, mogło też ulec częściowemu rozpuszczeniu. Bar w płucach należy również wiązać z przedostaniem się do nich barytu obecnego w pyłach atmosferycznych konurbacji katowickiej (JANECZEK i in., 1999; JABŁOŃSKA i in., 2001). Najprawdopodobniej także zawartość cynku w płucach będzie wynikała z jego nadmiaru w zanieczyszczonym powietrzu.

Wyników analiz chemicznych wybranych pierwiastków w tkankach płucnych (przeliczonych na suchą masę) nie porównano z danymi literaturowymi, gdyż dostępne publikacje zawierały jedynie informacje o zawartości pierwiastków w tkankach wilgotnych bezpośrednio pobranych od dawców (RYDZEWSKA, 2001; Yoo i in., 2002).





## 9. Wnioski

W tkankach płucnych osób z konurbacji katowickiej stwierdzono piętnaście składników mineralnych. Wśród nich dominują biogeniczne węglany: kalcyt oraz kalcyt magnezowy. Większość pozostałych składników mineralnych pokrywa się z fazami mineralnymi obecnymi w zanieczyszczonym powietrzu atmosferycznym konurbacji katowickiej.

Przeważająca ich część ma skład i cechy świadczące o pochodzeniu antropogenicznym, przede wszystkim związanym ze spalaniem i przeróbką węgla kamiennego. Do tej grupy zaliczono: glinokrzemiany amorficzne o sferycznych kształtach, mullit, trydymit, tlenki żelaza (magnetyt, hematyt, wustyt), inne tlenki proste, siarczek żelaza, baryt i fosforany REE oraz itru. Substancje te można uznać za mineralne wskaźniki antropogenicznego pochodzenia cząstek mineralnych w tkance płucnej.

Kolejną grupę stanowią mineralne wskaźniki naturalnych źródeł emisji pyłów respirabilnych, tzn.: kwarc, miki, skalenie, amfibole i pirokseny. Ze względu na niewystępowanie skał zawierających te minerały w najbliższym sąsiedztwie konurbacji katowickiej można je również uznać za wskaźniki dalekiego transportu pyłów atmosferycznych (najbliższe odsłonięcia skał zawierających wymienione minerały znajdują się w okolicy Cieszyna i w Sudetach).

Siarczki cynku i ołowiu są wskaźnikami antropogenicznego pochodzenia cząstek mineralnych w tkance płucnej związanej z eksploatacją i przeróbką rud cynku i ołowiu.

Żelazo metaliczne oraz stopy metali zaliczono do wskaźników antropogenicznych związanych z przemysłem hutniczym.

Ferrihydryt oraz goethyt są produktami reakcji płynów ustrojowych w płucach z bogatymi w żelazo cząstkami mineralnymi, świadczącymi o warunkach utleniających w tkankach płucnych.

Do grupy wskaźników biogenicznych mogących wskazywać na rozpoczynającą się mineralizację patogenną zaliczono fosforan wapnia, rzadko obserwowany w zdrowych tkankach płucnych.

Ponad połowa antropogenicznych cząstek mineralnych w tkance płucnej ma średnice zastępcze mniejsze od 1,8  $\mu\text{m}$ . Natomiast cząstki mineralne o największych średnicach zastępczych wynoszących ponad 2,5  $\mu\text{m}$  mają skład fosforanów wapnia,

zatem mogą wskazywać na rozwój patogennej mineralizacji tkanki płucnej. Średnice zastępcze cząstek mineralnych, których źródłem są procesy naturalne (kwarc, skalenie, minerały ilaste i inne krzemiany i glinokrzemiany krystaliczne), mieszczą się w przedziale od 1,8  $\mu\text{m}$  do 2,5  $\mu\text{m}$ .

Cząstki pochodzenia antropogenicznego, ze względu na małe rozmiary (poniżej 1,8  $\mu\text{m}$ ), są składnikami łatwiej przedostającymi się do głębszych partii płuc. Ponadto charakterystyczne dla procesów spalania paliw kopalnych cząstki szklawa glinokrzemianowego mające sferyczne kształty mogą głębiej penetrować układ oddechowy. Natomiast cząstki o ostrokrawędzistych bądź włóknistych formach mogą prowadzić do mechanicznego uszkodzenia tkanki płucnej.

Ilość substancji mineralnej w tkankach płucnych wzrasta wraz z wiekiem. Może to wynikać z występowania mineralizacji autogenicznej, związanej z procesami fizjologicznymi, kumulacją zanieczyszczeń głównie antropogenicznych, czasami rozwijającą się mineralizacją patogenną oraz mineralizacją ukrytą, spowodowaną wbudowywaniem się niektórych metali w strukturę tkanki płucnej. Ta różnorodność procesów prowadzi do wzrostu współczynnika zmienności substancji mineralnej w tkance płucnej korelowanego z wiekiem badanych osób.

Większą zawartość biokalcytu i biokalcytu magnezowego zaobserwowano w tkance płucnej osób niepalących. Może to wynikać z faktu, że płyny w pęcherzykach płucnych mają odczyn pH 7,4, który najprawdopodobniej stabilizuje obecność węglanów w zdrowych tkankach. Natomiast palacze wraz z dymem dostarczają do płuc ditlenek siarki, który jest gazem silnie higroskopijnym i po wnikięciu do organizmu może powodować zakwaszenie środowiska, co w konsekwencji nie sprzyja krystalizacji biogenicznych węglanów. Być może dochodzi wtedy do krystalizacji patogennej w postaci fosforanów wapnia. Dodatkowo za taką hipotezę przemawia fakt, że obecność apatytu lub hydroksyapatytu stwierdzono przede wszystkim w tkankach palących mężczyzn.

Ilość krzemionki, krzemianów i glinokrzemianów oraz tlenków żelaza maleje wraz z wiekiem, w przeciwieństwie do węglanów, których zawartość z wiekiem badanych wzrasta. Najprawdopodobniej jest to spowodowane mniejszą ilością deponowanych zanieczyszczeń ze względu na spowolnienie aktywności i procesów fizjologicznych osób starszych oraz zmian wynikających z rozpuszczania niektórych składników mineralnych przez makrofagi. Ponadto biogeniczna mineralizacja węglanowa na cząstkach pyłu mineralnego, który dostał się do płuc, może pozornie zwiększać proporcje zawartości węglanów w stosunku do reszty cząstek mineralnych.

Ilość siarczanu baru zwiększa się niemal 2-krotnie w tkankach osób liczących ponad 70 lat w stosunku do tkanek osób z przedziału wiekowego 50–70 lat.

W tkankach płucnych nie stwierdzono sadzy oraz chlorków ołowiu, które były obserwowane w pyłach zawieszonych konurbacji katowickiej. Składniki te najprawdopodobniej ze względu na rozmiary cząstek mniejsze niż 0,5  $\mu\text{m}$  mogły bezpośrednio przechodzić z pęcherzyków płucnych do krwioobiegu lub ulec rozpuszczeniu. W tkance płucnej mieszkańców konurbacji katowickiej nie obserwowano także włókien azbestowych.

Przeprowadzone analizy chemiczne wybranych pierwiastków głównych wskazują, że ich ilość nie jest zależna od płci, lecz może być uzależniona od wieku badanych osób. Zaobserwowano, że ilość sodu w tkance płucnej wzrasta z wiekiem badanych.

Wśród pierwiastków podrzędnie występujących w tkance płucnej największą zmienność obserwowano w przypadku cynku oraz glinu. Ilość cynku w tkance płucnej maleje wraz z wiekiem osób, natomiast ilość glinu rośnie. Niemal 2-krotnie więcej glinu obserwowano w tkankach płucnych osób palących. Pozostałe pierwiastki podrzędne, mianowicie potas i magnez, nie wykazywały różnic zależnych od płci czy nałogu palenia papierosów osób badanych.

Wzrost zawartości glinu wraz z wiekiem można wiązać ze zmniejszaniem się ilości glinokrzemianów. Taka zależność może wskazywać na rozpuszczalność glinokrzemianów i kumulację glinu w tkance płucnej, co sugerowałoby, że glin w tkance płucnej tworzy tzw. mineralizację ukrytą.

Procesy rozpuszczania minerałów w tkance płucnej nie są do końca zbadane, w nielicznych publikacjach brak jest jednoznacznych stwierdzeń dotyczących zachowania się substancji mineralnej w tkance płucnej. Dlatego autorka wysuwa jedynie przypuszczenia, gdyż procesy działania płynów ustrojowych w tkankach płucnych są wciąż w sferze badań.

Stwierdzono, że wśród pierwiastków podrzędnych największy współczynnik zmienności wykazywał cynk, natomiast z pierwiastków śladowych największą zmienność występowania obserwowano w przypadku baru i miedzi.

Ilość baru w tkankach osób niepalących jest prawie 2-krotnie wyższa niż w tkankach płuc osób palących. Zawartość baru w tkankach płucnych jest zróżnicowana zależnie od płci. W tkankach płucnych mężczyzn stwierdzono niemal 2-krotnie więcej baru niż w tkankach płucnych kobiet.

Zawartość Pb, Cd, Cu, Sr i Mn utrzymuje się na jednakowym poziomie niezależnie od płci. Nieco wyższe ilości Pb obserwowano w tkankach osób palących.

Obecność Pb i Cd w tkance płucnej potwierdza występowanie metali toksycznych w powietrzu atmosferycznym konurbacji katowickiej.

Niniejsze opracowanie wskazuje na potrzebę prowadzenia badań pozwalających na identyfikację minerałów tworzących się w organizmie człowieka. Analizy takie pomogą w zrozumieniu wpływu czynników środowiskowych na zdrowie ludzi. Rozwój metod badawczych stwarza możliwość ścisłej współpracy interdyscyplinarnej mineralogów, geochemików i lekarzy.



## Literatura

- ADAMSON I.Y.R., PRIEDITIS H., HEDGEcock C., VINCENT R., 2000: *Zinc Is the Toxic Factor in the Lung Response to an Atmospheric Particulate Sample*. Toxicology and Applied Pharmacology, 166, s. 111—119.
- ALBANESE S., CICCHELLA D., 2012: *Legacy Problem in Urban Geochemistry*. Elements, 8, 6, s. 423—428.
- BAILEY S.W., 1969: *Refinement of an intermediate microcline structure*. American Mineralogist, 54, s. 1540—1545.
- BALLIRANO P., MARAS A., MELONI S., CAMINITI R., 2001: *The monoclinic I2 structure of bassanite, calcium sulphate hemihydrates*. European Journal of Mineralogy, 13, s. 985—993.
- BARNABA F., GOBBI G.P., de LEEUW G., 2007: *Aerosol stratification, optical properties and radiative forcing in Venice (Italy) during*. Adriex. Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, 133, Suppl. 1 Jul, s. 47—60.
- BERUBE K.A., JONES T.P., HOUSLEY D.G., RICHARDS R., 2004: *The respiratory toxicity of airborne volcanic ash from the Soufriere Hills volcano, Montserrat*. Mineralogical Magazine, 68 (1), s. 47—60.
- BISH D.L., Von DREELE R.B., 1989: *Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite*. Clays and Clay Minerals, 37, s. 289—296.
- BLAKE R.L., HESSEVICK R.E., ZOLTAI T., FINGER L.W., 1966: *Refinement of the hematite structure*. American Mineralogist, 51, s. 123—129.
- BOSKEY A.L., 2007: *Mineralization of Bones and Teeth*. Elements, 3, s. 385—391.
- BRAIN J.D., 1992: *Mechanisms, measurement and significance of lung macrophage function*. Environmental Health Perspective, 97, s. 5—10.
- BRAIN J.D., GODLEWSKI J., KREYLING W., 1994: *In vivo evaluation of chemical biopersistence of nonfibrous inorganic particles*. Environmental Health Perspective, 102 [Suppl 5], s. 119—125.
- BRANDYS J., 1999: *Toksykologia. Wybrane zagadnienia*. Kraków, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego.
- BUJAK-PIETREK S., MIKOŁAJCZYK U., SZADKOWSKA-STANCZYK I., STROJAN-MROWCA G., 2008: *Occupational exposure to silica dust by selected sectors of national economy in Poland based on electronic database*. Medycyna Pracy, 59 (3), s. 203—213.
- BUZEA C., PACHECO I., ROBBIE K., 2007: *Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity*. Biointer phases, 2, 4, s. MR17—MR71.

- CABAŁA J., RAHMONOV, O., JABLONSKA, M., TEPEL E., 2011: *Soil algal colonization and its ecological role in an environment polluted by past Zn-Pb mining and smelting activity*. Water, Air, and Soil Pollution, 215 (1—4), s. 339—348.
- CHAN E.D., MORALES D.V., WELSH C.H., MCDERMOTT M.T., SCHWARZ M.I., 2002: *Calcium Deposition with or without Bone Formation in the Lung*. (State of the Art Article). American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine, 165, s. 1654—1669.
- CHURG A., 1993: *Asbestos lung burden and disease patterns in man*. In: *Health Effects of Mineral Dusts*. Reviews in Mineralogy, 28, s. 410—426.
- CHURG A., WIGGS B., 1987: *Types, numbers, size and distributions of mineral particles in the lungs of urban male cigarette smokers*. Environmental Research, 42, s. 121—129.
- COLETTE A., MENUT L., HAEFFELIN M., MORILLE Y., 2008: *Impact of the transport of aerosols from the free troposphere towards the boundary layer on the air quality in the Paris area*. Atmospheric Environment, 42, s. 390—402.
- COLVILLE A.A., RIBBE P.H., 1968: *The crystal structure of an adularia and a refinement of the structure of orthoclase*. American Mineralogist, 53, s. 25—37.
- COLVILLE A.A., STAUDHAMMER K., 1967: *A refinement of the structure of barite from Cow Green mine*. American Mineralogist, 52, s. 1877—1880.
- CORDEIRO C.R., JONES J.C., ALFARO T., FERREIRA A.J., 2007: *Bronchoalveolar lavage in occupational lung diseases*. Seminars in Respiratory and Critical Care Medicine, 28 (5), s. 504—513.
- D'ALESSANDRO A., LUCARELLI F., MANDO P.A., MARCAZZAN G., NAVA S., PRATI P., VALLI G., VECCHI R., ZUCCHIATTI A., 2003: *Hourly elemental composition and sources identification of fine and coarse PM10 particulate matter in four Italian towns*. Journal of Aerosol Science, 34, s. 243—259.
- Dal NEGRO A., UNGARETTI L., 1971: *Refinement of the crystal structure of aragonite*. American Mineralogist, 56, s. 768—772.
- DARQUENNE C., 2002: *Heterogeneity of aerosol deposition in a two-dimensional model of human alveolated ducts*. Journal of Aerosol Science, 33, s. 1261—1278.
- DEGANELLO S., KAMPF A.R., MOORE P.B., 1981: *The crystal structure of calcium oxalate trihydrate:  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_2\text{O}_4)$* . American Mineralogist, 66, s. 859—865.
- DIEZ M., ARROYO M., CERDAN F.J., MUNOZ M., MARTIN M.A., BALIBREA J.L., 1989: *Serum and tissue trace metal levels in lung cancer*. Oncology, 46 (4), s. 230—234.
- DOROZHUKIN S.V., 2009: *Calcium Orthophosphates in Nature, Biology and Medicine*. Materials, 2, s. 399—498.
- DOVE P., CZANK C., 1995: *Crystal chemical controls on the dissolution kinetics of the isostructural sulfates: Celestite, anglesite, and barite*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 59, 19, s. 1907—1915.
- DOWNS R.T., HALL-WALLACE M., 2003: *The American Mineralogist Crystal Structure Database*. American Mineralogist, 88, s. 247—250.
- DOWNS R.T., PALMER D.C., 1994: *The pressure behavior of alpha cristobalite*. American Mineralogist, 79, s. 9—14.
- DRITS V.A., ZVIAGINA B.B., MCCARTY D.K., SALYN A.L., 2010: *Factors responsible for crystal-chemical variations in the solid solutions from illite to aluminoceladonite and from glauconite to celadonite*. American Mineralogist, 95, s. 348—361.
- DULIAS R., HIBSZER A. (red.), 2008: *Górnosławski Związek Metropolitalny. Zarys geograficzny*. Sosnowiec, Polskie Towarzystwo Geograficzne, Oddział Katowicki.
- DUMORTIER P., 2006: *Mineralogical Analysis of Lung Samples*. Berlin—Heidelberg, Springer, s. 115—132.

- DURANT A.J., BONADONNA C., HORWELL C.J., 2010: *Atmospheric and Environmental Impacts of Volcanic Particulates*. Elements, 6, 4, s. 235—240.
- DYCZEK J., 2006: *Surface of asbestos-cement (AC) roof sheets and assessment of the risk of asbestos release*. In: *Asbestos Risk Reduction and Measurement of Asbestos Fibre Concentration*. Kraków, AGH University of Science and Technology, Faculty of Materials Science and Ceramics, Department of Building Materials, Wydawnictwo Naukowe „Akapit”, s. 57—64.
- DYCZEK J. (ed.), 2006a: *Asbestos Risk Reduction and Measurement of Asbestos Fibre Concentration*. Kraków, AGH University of Science and Technology, Faculty of Materials Science and Ceramics, Department of Building Materials, Wydawnictwo Naukowe „Akapit”.
- EBERT M., WEINBRUCH S., HOFFMANN P., ORTNER H.M., 2004: *The chemical composition and complex refractive index of rural and urban influenced aerosols determined by individual particle analysis*. Atmospheric Environment, 38, s. 6531—6545.
- ELMES P.C., 1980: *Fibrous minerals and health*. Journal Geological Society London, 137, s. 525—535.
- ENGLBRECHT J.P., DERBYSHIRE E., 2010: *Airborne Mineral Dust*. Elements, 6, 4, s. 241—246.
- ESCUDERO M., QUEROL X., AVILA A., CUEVAS E., 2007: *Origin of the exceedances of European daily PM limit value in regional background areas of Spain*. Atmospheric Environment, 41, 4, s. 730—744.
- EWING R.C., 1993: *The long-term performance of nuclear waste forms: Natural materials — Three case studies*. Materials Research Society Symposium Proceedings, 294, s. 559—567.
- FABER J., FAWCETT T., 2002: *The Powder Diffraction File: present and future*. Acta Crystallographica, Sec. B, 58, s. 325—332.
- FALCHI M., PAOLETTI L., MARIOTTA S., GIOSUE S., GUIDI L., BIONDO L., SCAVALLI P., BISETTI A., 1996: *Non-fibrous inorganic particles in bronchoalveolar lavage fluid of pottery workers*. Occupational and Environmental Medicine, 53 (11), s. 762—766.
- FINGER L.W., KING H.E., 1978: *A revised method of operation of the single-crystal diamond cell and refinement of the structure of NaCl at 32 kbar*. American Mineralogist, 63, s. 337—342.
- FJELLVAG H., HAUBACK B.C., VOGT T., STOLEN S., 2002: *Monoclinic nearly stoichiometric wustite at low temperatures*. American Mineralogist, 87, s. 347—349.
- FORASTIERE F., GOLDSMITH D.F., SPERATI A., RAPITI E., MICELI M., CAVARINI F., PERUCCI C.A., 2002: *Silicosis and Lung Function Decrements among Female Ceramic Workers in Italy*. American Journal of Epidemiology, 156, 9, s. 851—856.
- GAWĘŁ A., MUSZYŃSKI M., 1992: *Tablice do identyfikacji minerałów metodą rentgenograficzną*. Kraków, Wydawnictwo AGH.
- GHOUBEL M., MUNOZ M., COURJAULT-RADE P., DESTRIGNEVILLE C., DE PARSEVAL P., SOUISSI R., BEN MAMMOU A., ABDELJAOUAD S., 2010: *Health risk assessment for human exposure by direct ingestion of Pb, Cd, Zn bearing dust in the former miners' village of Jebel Ressas (NE Tunisia)*. European Journal Mineralogy, 22, s. 639—649.
- GIANFAGNA A., BALLIRANO P., BELLATRECCIA F., BRUNI B., PAOLETTI L., OBERTI R., 2003: *Characterization of amfibole fibres linked to mesothelioma in the area of Biancavilla, Eastern Sicily, Italy*. Mineralogical Magazine, 67 (6), s. 1221—1229.
- GIERE R., BLACKFORD M., SMITH K., 2006: *TEM study PM<sub>2.5</sub> emitted from coal and tire combustion in a thermal power station*. Environmental Science of Technology, 40 (20), s. 6235—6240.
- GIERE R., CARLETON L.E., LUMPKIN G., 2003: *Micro- and nanochemistry of fly ash from a coal-fired power plant*. American Mineralogist, 88, s. 1853—1865.



- GIERE R., HOÀNG-HÒA T.B., SEDLAZECK K.P., 2011: *Dust particles in brochoalveolar lavage fluids from coal miners in Quang Ninh province, Viet Nam*. Mineralogical Magazine, Goldschmidt Conference Abstracts, s. 915.
- GIERE R., QUEROL X., 2010: *Solid Particulate Matter in the Atmosphere*. Elements, 6, s. 215—222.
- GIETL J.K., LAWRENCE R., THORPE A.J., HARRISON R.M., 2010: *Identification of brake wear particles and derivation of a quantitative tracer for brake dust at a major road*. Atmospheric Environment, 44 (2), s. 141—146.
- GLIMCHER M., 2006: *Bone: Nature of the Calcium Phosphate Crystals and Cellular, Structural, and Physical Chemical Mechanisms in Their Formation*. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 64, s. 223—282.
- GOLDSMITH D.F., 1994: *Health effects of silica dust exposure*. Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy, 29, s. 546—606.
- GÓRKA M., JĘDRYSEK M.O., LEWICKA-SZCZEBAK D., KRAJNIAK J., 2011: *Mineralogical and oxygen isotope composition of inorganic dust-fall in Wrocław (SW Poland) urban area — test of a new monitoring tool*. Geological Quarterly, 55 (1), s. 71—80.
- GÓRNY R.L., JĘDRZEJCZAK A., PASTUSZKA J., 1995: *Cząsteczki pyłu i metale w powietrzu zewnętrznym i w pomieszczeniach na Górnym Śląsku*. Rocznik PZH, 46, 2, s. 151—161.
- GÓRNY R.L., PASTUSZKA J.S., JĘDRZEJCZAK A.K., 1994: *Investigation of airborne particles and heavy metals concentration and deposition in Upper Silesia, Poland, indoors and outdoors*. Acta Biologica Debrecina Oecologica Hungarica, 5, s. 69—77.
- GRAF D.L., 1961: *Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates*. American Mineralogist, 46, s. 1283—1316.
- GROBET B., GIÈRE R., DIETZE V., STILLE P., 2010: *Air Particles in the Urban Environment*. Elements, 6, 4, s. 229—234.
- GUALTIERI A., VENTURELLI P., 1999: *In situ study of the goethite-hematite phase transformation by real time synchrotron powder diffraction*. American Mineralogist, 84, s. 895—904.
- GUO S., ROSE W.I., BLUTH G.J.S., WATSON I.M., 2004: *Particle in the great Pinatubo volcanic cloud of June 1991: The role of ice*. Geochemistry Geophysics Geosystems, 5: Q05003, doi: 10.1029/2003GC000655.
- GUTHRIE Jr., G.D., 1993: *Mineral characterization in biological studies*. In: *Health effects of mineral dusts*. Reviews in Mineralogy, 28, s. 251—270.
- HAN Z., MONTAGUE D.C., SNIDER J.R., 2003: *Airborne measurements of aerosol extinction in the lower and middle troposphere over Wyoming, USA*. Atmospheric Environment, 37, s. 789—802.
- HARRISON R.M., YIN J.X., 2000: *Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health?* Science of the Total Environment, 249, s. 85—101.
- HAWTHORNE F.C., FERGUSON R.B., 1975: *Anhydrous sulphates. II. Refinement of the crystal structure of anhydrite*. The Canadian Mineralogist, 13, s. 289—292.
- HEDIN L.O., LIKENS G.E., 1996: *Atmospheric Dust and Acid Rain*. Scientific American, Dec, s. 88—92.
- HICKEY A.J., MARTONEN T.B., YANG Y., 1996: *Theoretical relationship of lung deposition to the fine particle fraction of inhalation aerosols*. Pharmaceutica Acta Helveticae, 71, s. 185—190.
- HICKS S., ISAKSSON E., 2006: *Assessing source areas of pollutants from studies of fly ash, charcoal, and pollen from Svalbard snow and ice*. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 11 (D2): art. no. D02113.

- HŁAWICZKA S., DYDUCH B., FUDALA J., 2003: *Long-term changes of particulate emission in the Industrial Region of Upper Silesia (Poland) and their effect on the acidity of rain-water*. Water, Air, and Soil Pollution, 142, s. 151—163.
- HUANG X., GORDON T., ROM W.N., FINKELMAN R.B., 2006: *Interaction of Iron and Calcium Minerals in Coals and their Roles in Coal Dust-Induced Health and Environmental Problems*. Medical Mineralogy and Geochemistry, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 64, s. 153—178.
- HUGHES J.M., CAMERON M., CROWLEY K.D., 1989: *Structural variations in natural F, OH, and Cl apatites*. American Mineralogist, 74, s. 870—876.
- IMRICH A., NING Y., KOBZIK L., 2000: *Insoluble components of concentrated air particles mediate alveolar macrophage responses in vitro*. Toxicology Applied Pharmacology, Sep 1, 167 (2), s. 140—150.
- IMRICH A., NING Y.Y., LAWRENCE J., COULL B., GITIN E., KNUTSON M., KOBZIK L., 2007: *Alveolar macrophage cytokine response to air pollution particles: oxidant mechanisms*. Toxicology Applied Pharmacology, Feb 1, 218 (3), s. 256—264.
- JABŁONSKA M., 2011: *Mineral composition of particulate matter in human lung samples from Upper Silesia (Poland) — Preliminary results*. Mineralogical Magazine, Goldschmidt Conference Abstracts, s. 1092.
- JABŁONSKA M., JANECEK J., 2001: *Źródła powstawania zanieczyszczeń pyłowych atmosfery oraz ich rozprzestrzenienie w powietrzu na przykładzie składu fazowego pyłów z Katowic i Sosnowca*. W: „Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej”, seria Górnictwo. Z. 248. Gliwice, s. 69—74.
- JABŁONSKA M., JANECEK J., MAGIERA T., 2010: *Mineral composition and morphology of magnetic particles in industrial dust*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 74 (12): A450 Suppl. 1 Jun 2010.
- JABŁONSKA M., JANECEK J., WIEDERMANN J., RADWANSKI K., 2008: *Mineral composition of indoor dust in Upper Silesia (Poland)*. Abstracts, MPM-01, 33 Geological Congress Oslo.
- JABŁONSKA M., 2003: *Skład fazowy pyłów atmosferycznych w wybranych miejscowościach Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego*. Katowice, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego.
- JABŁONSKA M., JANECEK J., RIETMEIJER F.J.M., 2001: *Fine-grained barite in coal fly ash from the Upper Silesian Industrial Region*. Environmental Geology, 40, s. 941—948.
- JABŁONSKA M., JANECEK J., RIETMEIJER F.J.M., 2003: *Seasonal changes in the mineral compositions of tropospheric dust in the industrial region of Upper Silesia, Poland*. Mineralogical Magazine, 67 (6), s. 1231—1241.
- JABŁONSKA M., SMÓŁKA-DANIEŁOWSKA D., 2001: *Wybrane składniki fazowe popiołów lotnych i ich występowanie w atmosferze*. W: „Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej”, seria Górnictwo. Z. 248. Gliwice, s. 75—80.
- JABŁONSKA M., SMÓŁKA-DANIEŁOWSKA D., 2003: *Aluminosilicate particles in fly ash and atmospheric dust*. Mineralogical Society of Poland, Special Papers, 22, s. 82—85.
- JANECEK J., JABŁONSKA M., 2010: *Mineralogy of tropospheric dust in industrial regions — A case study of Upper Silesia, Poland*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 74 (12): A457-A457, Suppl. 1 Jun 2010.
- JANECEK J., JABŁONSKA M., LEŚNIOK M., 2012: *The relationship between PM10 and meteorological conditions in Sosnowiec (Poland) in view of potential health hazard*. Mineralogical Magazine [in press].
- JANECEK J., JABŁONSKA M., RIETMEIJER F.J.M., 1999: *Baryt w pyłe atmosferycznym Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego*. Mineralogia Special Papers (PTMin — Prace Specjalne), 15, s. 49—52.

- JANECZEK J., NOSZCZYK T., 1999: *Zanieczyszczenie powietrza atmosferycznego azbestem na terenie Sosnowca*. Mineralogia Special Papers (PTMin — Prace Specjalne), 15, s. 57—62.
- JANSEN E., KYEK A., SCHAFER W., SCHWERTMANN U., 2002: *The structure of six-line ferrihydrite*. Applied Physics, A74, S1004—S1006.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H., 1999: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN.
- KARWOWSKI W., NAUMNIK B., 2011: *Kalcyfikacja naczyń — problem interdyscyplinarny*. Forum Nefrologiczne, 4, 2, s. 91—99.
- KIM K.H., CHOI G.H., KANG Ch.H., LEE J.H., KIM J.Y., LEE S.R., 2003: *The chemical composition of fine and coarse particles in relation with the Asian Dust events*. Atmospheric Environment, 37, s. 753—765.
- KLEIN C., 1993: *Chapter 2: Rocks, Minerals, and a Dusty World*. In: *Health Effects of Mineral Dust*. Reviews in Mineralogy, 28, s. 7—60.
- KLEJNOWSKI K., KOWALSKA M., OŚRÓDKA L., KRAJNY E., 2006b: *Zanieczyszczenie powietrza atmosferycznego drobnym pyłem zawieszonym i jego potencjalne skutki zdrowotne dla populacji ludzkiej — udział Polski w działaniach akcji COST 633*. Zabrze, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, s. 157—165.
- KLEJNOWSKI K., OŚRÓDKA L., KOWALSKA M., KRAJNY E., WOJTYLAK M., 2006a: *Seasonal variability level of PM fractions and their effect on human morbidity and mortality in Upper Silesian Agglomeration, Poland*. In: *Similarities and Differences in Airborne Particulate Matter: Exposure and Health Effects over Europe*, Austrian Academy of Society. Vienna, Austria: 3—5 April 2006 [niepubl.], s. 89.
- KOCH W., 2006: *Skład fazowy popiołów z papierosów* [Praca magisterska napisana pod kierunkiem prof. dr. hab. J. Janeczka w Katedrze Geochemii, Mineralogii i Petrografii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach].
- KONCZOL M., EBELING S., GOLDENBERG E., TRUDE F., GMINSKI R., GIERE R., GROBETY B., ROTHEN-RUTISHAUER B., MERFORT I., MERSCH-SUNDERMANN V., 2011b: *Cytotoxicity and Genotoxicity of Size-Fractionated Iron Oxide (Magnetite) in A 549 Human Lung Epithelial Cells: Role of ROS, JNK, and NF-kappa B*. Chemical Research in Toxicology, 24 (9), s. 1460—1475.
- KONCZOL M., GMINSKI R., GOLDENBERG E., EBELING S., GROBETY B., ROTHEN-RUTISHAUER B., MERFORT I., GIERE R., MERSCH-SUNDERMANN V., 2011a: *Comparison of toxic effects of lead sulfate, zinc sulfate and calcium sulfate in human lung cells A549 in vitro*. Naunyn-Schmiedeberg's Archives of Pharmacology, 383, Suppl. 1, s. 98—99.
- KONTUREK S., 2001: *Fizjologia człowieka. Oddychanie, czynności nerek, równowaga kwasowo-zasadowa, płyny ustrojowe*. T. 3. Kraków, Uniwersytet Jagielloński.
- KOWALSKA M., ZEJDA J.E., OŚRÓDKA L., CHWIRUT A., KONDEK P., 2007b: *Zależność pomiędzy średniodobową liczbą hospitalizacji z powodu chorób układu oddechowego i chorób układu krążenia z zanieczyszczeniem powietrza atmosferycznego w Zabrzu w latach 2001—2004*. W: *VIII Konferencja Naukowa Polskiego Towarzystwa Medycyny Środowiskowej*, Wrocław, 19—21 października 2007 [niepubl.], s. 40.
- KOWALSKA M., ZEJDA J.E., OŚRÓDKA L., KLEJNOWSKI K., KRAJNY E., 2007a: *Seasonal variability of air pollution and mortality in the Urban Area of Katowice, Poland*. In: *European Aerosol Conference*. Salzburg, Austria, 9—14 September 2007 [niepubl.].
- KOWALSKA M., ZEJDA J.E., SKRZYPEK M., OŚRÓDKA L., KLEJNOWSKI K., 2008: *Cumulative exposure to ambient air pollution provides larger estimates of the relative risk of death than acute exposure measurements*. EAC 2008, 24—29.08.08 Saloniki, Grecja.

- KOZAK K., MICHALIK M., WILCZYŃSKA-MICHALIK W., 1998: *Monitoring drobnodyspersyjnych składników aerozoli atmosferycznych w Krakowie; wyniki badań izotopowych i geochemicznych*. In: *Proceedings of the II International Scientific Conference „Air protection in theory and applications”*. Eds. T.T. SUCHECKI, J. KAPAŁA, M. KUMAZOWA. Institute of Environmental Engineering of the Polish Academy of Sciences, s. 291—292.
- KWAPULIŃSKI J., MIROŚLAWSKI J., CYGANEK M., NALEWAJEK A., 1991: *Występowanie drobnodyspersyjnych pyłów w warunkach wtórnego pylenia*. *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów*, 6, s. 145—148.
- LEHNERT B.E., 1992: *Pulmonary and thoracic macrophage subpopulations and clearance of particles from the lung*. *Environmental Health Perspective*, 97, s. 17—46.
- LEMANN J., PLEUSS J.A., WORCESTER E.M., HORNIC L., SCHRAB D., HOFFMANN R.G., 1996: *Urinary oxalate excretion increases with body size and decreases with increasing dietary calcium intake among healthy adults*. *Kidney International*, 49, s. 200—208.
- LEŚNIOK M., 2009: *Charakterystyka warunków meteorologicznych województwa śląskiego w 2008 roku na tle wielolecia*. W: *Stan środowiska w województwie śląskim w 2008 roku (powietrze)*. Red. A. SZCZYGIEL i in. Katowice, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Wojewoda Śląski — Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Katowicach, s. 45—49.
- LEŚNIOK M., MAŁARZEWSKI Ł., NIEDŹWIEDŹ T., 2010: *Classification of circulation types for Southern Poland with an application to air pollution concentration in Upper Silesia*. *Physics and Chemistry of the Earth*, V.35, iss. 9—12, s. 516—522.
- LEVIEN L., PREWITT C.T., WEIDNER D.J., 1980: *Structure and elastic properties of quartz at pressure  $P = 1$  atm*. *American Mineralogist*, 65, s. 920—930.
- LISON D., BUCHET J.P., SWENNEN B., MOLDERS J., LAUWERYS R., 1994: *Biological monitoring of workers exposed to cobalt metal, salt, oxides, and hard metal dust*. *Occupational and Environmental Medicine*, 51, s. 447—450.
- LORENZO R., KAEGI R., GEHRING R., GROBETY B., 2006: *Particle emission of a railway line determined by detailed single particle analysis*. *Atmospheric Environment*, 40, s. 7831—7841.
- MACIEJEWSKA A., 2008: *Occupational exposure assessment for crystalline silica dust: Approach in Poland and worldwide*. *International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health*, 21 (1), s. 1—23.
- MAGIERA T., JABŁONSKA M., JANECZEK J., BZOWSKA G., 2008: *Magnetic minerals in atmospheric dust from the Upper Silesian Industrial Region*. Abstracts, MPM-01, 33 Geological Congress, Oslo.
- MAGIERA T., JABŁONSKA M., STRZYSZCZ Z., RACHWAŁ M., 2011: *Morphological and mineralogical forms of technogenic magnetic particles in industrial dusts*. *Atmospheric Environment*, 45, Issue 25, August 2011, s. 4281—4290.
- MAGIERA T., JABŁONSKA M., STRZYSZCZ Z., BZOWSKA G., 2009: *Technogeniczne cząstki magnetyczne w pyłach atmosferycznych jako nośnik metali ciężkich. (Technogenic Magnetic Particles In Atmospheric Dust As A Carrier Of Heavy Metals)*. W: *Polska inżynieria środowiska pięć lat po wstąpieniu do Unii Europejskiej*. T. 2. Red. J. OZONEK, M. PAWŁOWSKA. Lublin, Komitet Inżynierii Środowiska PAN, s. 115—126.
- MAGIERA T., STRZYSZCZ Z., JABŁONSKA M., BZOWSKA G., 2010: *Characterization of magnetic particulates in urban and industrial dusts*. In: *WIT Transactions on Ecology and the Environment*. Vol. 136, s. 171—184; DOI: 10.2495/AIR100161.
- MAGNANI C., MOLLO F., PAOLETTI L., BELLIS D., BERNARDI P., BETTA P., BOTTA M., FALCHI M., IVALDI C., PAVESI M., 1998: *Asbestos lung burden and asbestosis after occupational and*

- environmental exposure in an asbestos cement manufacturing area: necropsy study*. Occupational and Environmental Medicine, 55 (12), s. 840—846.
- MANECKI A., 1976: *Aeromineralogy — mineralogy of atmospheric dusts*. Mineralogia Polonica, 7, 2, s. 91—97.
- MANECKI A., 1978: *Klasyfikacja i skład mineralny pyłów atmosferycznych*. Prace Mineralogiczne, 57.
- MANECKI A., 1999: *Aeromineralogia — mineralogia pyłów atmosferycznych (Klasyfikacja, metody analityczne, zastosowanie)*. Mineralogia Special Papers (PTMin — Prace Specjalne), 15, s. 89—93.
- MANECKI A., MANECKI M., SCHEJBAL-CHWASTEK M., SKOWROŃSKI A., 1991: *Global pollution recorded In two Glacier of the Andes and Spitsbergen*. In: *2<sup>nd</sup> International Symposium Environmental Geochemistry, Uppsala* [niepubl.].
- MANKE J., RÖDELSPERGER K., WOITOWITZ H.-J., 1990: *Electron Microscope Identification of Mineral Fibers in Human Lung Tissue*. Naturwissenschaften, 77, s. 433—435.
- MEINRAT O.A., 2001: *The dark side of aerosols*. Nature, 409, 8 Feb, s. 671—672.
- MEINRAT O., CRUTZEN P.J., 1997: *Atmospheric Aerosols: Biogeochemical Sources and Role in Atmospheric Chemistry*. Science, 276, 16 May, s. 1052—1058.
- MICHALIK M., WILCZYŃSKA-MICHALIK W., 1998: *Minerały siarczanowe i pyły antropogeniczne na powierzchniach piaskowców w Karpatach jako wskaźniki koncentracji zanieczyszczeń atmosfery*. Roczniki Bieszczadzkie, 7, s. 209—225.
- MIGASZEWSKI Z., GAŁUSZKA A., 2007: *Podstawy geochemii środowiska*. Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne.
- MONKS P.S. (et al.), 2009: *Atmospheric composition change — global and regional air quality*. Atmospheric Environment, 43, Issue 33, October 2009, s. 5268—5350.
- NORDSTROM K.F., HOTTA S., 2004: *Wind erosion from cropland solution in the USA: a review of problems, and prospects*. Geoderma, 121 (3—4), s. 157—167.
- NORTON M.N., GUNTER E., 1999: *Relationships between respiratory diseases and quartz-rich dust in Idaho, U.S.A*. American Mineralogist, 84, s. 1009—1019.
- OEHLER A., GIERE R., GROBETY B., DIETZE V., 2009: *Preliminary results from a study of coarse airborne particles > 2,5 µm in Hanoi, Vietnam*. Geochimica et Cosmochimica Acta, June 2009, 73, Issue 13S, s. A963.
- OEHLER A., GIERE R., STILLE P., GROBETY B., DIETZE V., 2008: *Mineralogical and geochemical study of PM 10 in Strasbourg*. Geochimica et Cosmochimica Acta, July 2008, 72 Issue 12S, s. A697.
- OELKERS E.H., COLE D.R., 2008: *Carbon Dioxide Sequestration A Solution to a Global Problem*. Elements, 4, 5, s. 305—310.
- O'NEILL H.St.C., ANNERSTEN H., VIRGO D., 1992: *The temperature dependence of the cation distribution in magnesioferrite (MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) from powder XRD structural refinements and Mossbauer spectroscopy batch 1, anneal T = 400°C using Rietveld method*. American Mineralogist, 77, s. 725—740.
- OSBORNE SR., HAYWOOD J.M., 2005: *Aircraft observations of the microphysical and optical properties of major aerosol species*. Atmospheric Research, 73 (3—4), s. 173—201.
- OTT H., 1926: *Die Strukturen von Mn O, Mn S, Ag F, Ni S, Sn I4, Sr Cl2, Ba F2, Praezisionsmessungen einiger Alkalihalogenide*. Zeitschrift für Kristallographie, 63, s. 222—230.
- PAOLETTI L., BATISTI D., CAIAZZA S., PETRELLI M.G., TAGGI F., De ZORZI L., DINA A., DONELLI G., 1987: *Mineral Particles in the Lungs of Subjects Resident in the Rome Area and Not Occupationally Exposed to Mineral Dust*. Environmental Research, 44, s. 18—28.



- PAOLETTI L., De BERARDIS B., ARRIZZA L., PASSACANTANDO M., INGLESSIS M., MOSCA M., 2003: *Seasonal effects on the physico-chemical characteristics of PM<sub>2.1</sub> in Rome: a study by SEM and XPS*. Atmospheric Environment, 37, s. 4869—4879.
- PAOLETTI L., De BERARDIS B., DIOCIUTI M., 2001: *Physico-chemical characterisation of the inhalable particulate matter (PM<sub>10</sub>) in an urban area an analysis of the seasonal trend*. The Science of Total Environment, 292 (2002), s. 265—275.
- PAQUETTE J., REEDER R.J., 1990: *Single-crystal X-ray structure refinements of two biogenic magnesian calcite crystals*. American Mineralogist, 75, s. 1151—1158.
- PASTUSZKA J.S., 1995: *Wstępne badania aerozolu włóknistego w województwie katowickim*. Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów, 6, s. 173—178.
- PASTUSZKA J.S., 1997a: *Study of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> concentrations in Southern Poland*. Journal of Aerosol Science, 28, Suppl. 1, s. 227 —228.
- PASTUSZKA J.S., 1997b: *Metodyka oceny całkowitego narażenia populacji generalnej na pyły respirabilne na przykładzie mieszkańców Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego (monografia)*. Sosnowiec, Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego.
- PASTUSZKA J.S., 1997c: *Asbestos fibres in the indoor environment*. In: *Sourcebook on Asbestos Diseases*. Vol. 15: *The Treatment and Prevention of Asbestos Diseases*. Eds. G.A. PETERS, B.J. PETERS. Charlottesville, Virginia, LEXIS Publishing, s. 261—280.
- PASTUSZKA J.S., 2001: *Narażenie na aerozole ziarniste, włókniste i biologiczne (bakterie i grzyby mikroskopijne) populacji generalnej Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego*. Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej. Monografie, vol. 3, nr 40, s. 7—131.
- PASTUSZKA J.S., 2009: *Emission of airborne fibres from mechanically impacted asbestos-cement sheets and concentration of fibrous aerosol in the home environment in Upper Silesia, Poland*. Journal of Hazardous Materials, 162, s. 1171—1177.
- PASTUSZKA J.S., GÓRNY R.L., LIS D., 1995: *Migration of ambient aerosol into indoor environment in Upper Silesia, Poland*. Journal Aerosol Science 26, Suppl. 1, s. S517—S518.
- PASTUSZKA J.S., GÓRNY R., PAJDO S., CIMANDER B., KLINIK M., 1999: *Badania zależności między pyłem PM<sub>10</sub> a stężeniem pyłu mierzonym metodami rutynowymi w kilku miastach Polski*. Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów, 33, 5, s. 179—182.
- PASTUSZKA J.S., KABAŁA A., PAW U.K.T., 1999b: *A study of Fibrous Aerosols in the Home Environment in Sosnowiec, Poland*. Science Total Environment, 229, s. 131—136.
- PASTUSZKA J.S., ROGULA W., TALIK E., 2006: *Badania składu chemicznego powierzchniowej warstwy aerozolu atmosferycznego w Zabrze*. W: *Ochrona powietrza w teorii i praktyce*. T. 1—2. Red. J. KONIECZYŃSKI. Zabrze, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiskowej PAN, s. 207—215.
- PASTUSZKA J.S., WAWROŚ A., TALIK E., PAW U., 2003: *Optical and chemical characteristics of the atmospheric aerosol in four towns in Southern Poland*. The Science of the Total Environment, 309, s. 237—251.
- PAWLIKOWSKI M., 1987: *Mineralizacja organizmu człowieka żyjącego: mineralogia człowieka*. W: „Prace Mineralogiczne”. 79. Wyd. 1. Wrocław, Zakład Narodowy im. Ossolińskich.
- PAWLIKOWSKI M., 1991: *Biominingologia. Mineralny budulec organizmu człowieka*. W: *Biominingologia i biomateriały*. Red. A.M. SZYMAŃSKI. Warszawa, PWN, s. 61—66.
- PAWLIKOWSKI M., 1993: *Kryształy w organizmie człowieka*. Kraków, Wydawnictwo i Drukarnia „Secesja”.
- PAWLIKOWSKI M., 2003: *Minerals in Human Blood Vessels and Their Dissolution in Vitro*. In: *Geology and Health: Closing the Gap*. Eds. H.C.W. SKINNER, A.R. BERGER. New York—Oxford, Oxford University Press, s. 155—158.

- PAWLIKOWSKI M., PFITZNER R., 1999: *Mineralizacja serca i naczyń dużych*. Kraków, Wydawnictwo IGSMiE PAN.
- PECHARROMAN C., GONZALEZ-CARRENO T., IGLESIAS J.E., 1995: *The infrared dielectric properties of maghemite,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , from reflectance measurement on pressed powders*. *Physics and Chemistry of Minerals*, 22, s. 21—29.
- PLUMLEE G.S., MORMAN S.A., COOK A., 2012: *Environmental and Medical Geochemistry in Urban Disaster Response and Preparedness*. *Elements*, 8, 6, s. 451—457.
- PLUMLEE G.S., MORMAN S.A., ZIEGLER T.L., 2006: *The Toxicological Geochemistry of Earth Materials: An Overview of Processes and the Interdisciplinary Methods Used to Understand Them*. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 64, s. 5—57.
- PLUMLEE G.S., ZIEGLER T.L., 2003: *The Medical Geochemistry of Dusts, Soils, and Other Earth Materials*. In: *Environmental Geochemistry*. Ed. B.S. LOLLAR. Vol. 9: *Treatise on Geochemistry*. Eds. H.D. HOLLAND, K.K. TUREKIAN. Oxford, Elsevier — Pergamon, s. 263—310.
- PLUMLEE G.S., ZIEGLER T.L., 2006: *The Medical Geochemistry of Dusts, Soils, and Other Earth Materials*. Eds. H.D. HOLLAND, K.K. TUREKIAN. Vol. 9: *Treatise on Geochemistry*. Ed. B.S. LOLLAR. *Environmental Geochemistry*, s. 263—310.
- POPE C.A., DOCKERY D.W., 2006: *Health effects of fine particulate air pollution: Lines that connect*. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 56, s. 709—742.
- POSFAI M., MOLNAR A., 2000: *Aerosol particles in the troposphere: A mineralogical introduction*. In: *Environmental Mineralogy*. Eds. D. VAUGHAN, R. WOGELIUS. *EMU Notes in Mineralogy*. 2. Budapest, Eötvös University Press, s. 197—252.
- PREWITT C.T., SUENO S., PAPIKE J.J., 1976: *The crystal structures of high albite and monalbite at high temperatures*. *American Mineralogist*, 61, s. 1213—1225.
- PUTAUD J.P., MARTINS dos SANTOS S., DELL'ACQUA A., Van DINGENEN R., RAES F., 2006: *Characterisation of particulate matter for health effect assessment in Krakow, Poland*. In: *Similarities and Differences in Airborne Particulate Matter: Exposure and Health Effects over Europe*, *Austrian Academy of Society*. Vienna, Austria, 3—5 April 2006 [niepubl.], s. 90.
- QUEROL X., ALESTUEY A., RUIZ C.R., ARTINANO B., HANSSON H.C., HARRISON R.M., BURINGH E., BRINK H.M., LUTZ M., BRUCKMANN P., STRAEHL P., SCHNEIDER J., 2004: *Speciation and origin of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in selected European cities*. *Atmospheric Environment*, 38, s. 6547—6555.
- RATAJCZAK T., GAWĘŁ A., GÓRNIAK K., MUSZYŃSKI M., SZYDŁAK T., WYSZOMIRSKI P., 1999: *Charakterystyka popiołów lotnych ze spalania niektórych węgla kamiennych i brunatnych*. *Mineralogia Special Papers (PTMin — Prace Specjalne)*, 13.
- RATAJCZAK T., MAGIERA J., SKOWROŃSKI A., TUMIDAJSKI T., 1998: *Ilościowa analiza mikroskopowa skał*. Kraków, Wydawnictwo AGH.
- REEDER R.J., DOLLASE W.A., 1989: *Structural variation in the dolomite-ankerite solid-solution series: An X-ray, Mossbauer, and TEM study*. *American Mineralogist*, 74, s. 1159—1167.
- REEDER R.J., SCHOONEN M.A.A., LANZIROTTI A., 2006: *Metal Speciation and Its Role in Bioaccessibility and Bioavailability*. *Medical Mineralogy and Geochemistry*, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 64, s. 59—113.
- RICHARDS R., 2003: *What effect do mineral particles have in the lung*. *Mineralogical Magazine*, 67, 2, s. 129—139.
- RICHARDSON S.M., RICHARDSON J.W., 1982: *Crystal structure of a pink muscovite from Archer's Post, Kenya: Implications for reverse pleochroism in dioctahedral micas*. *American Mineralogist*, 67, s. 69—75.

- RIETMEIJER F.J.M., 1988: *Enhanced residence of submicron Si-rich volcanic particles in the lower stratosphere*. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 34, s. 173—184.
- RIETMEIJER F.J.M., 1993: *Volcanic dust in the stratosphere between 34 and 36 km altitude during May, 1985*. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 55, s. 69—83.
- RIETMEIJER F.J.M., JANECZEK J., 1997: *An Analytical Electron Microscope Study of Airborne Industrial Particles in Sosnowiec, Poland*. Atmospheric Environment, 31, 13, s. 1941—1951.
- RIZZATO G., CICERO S., BARBERIS M., TORRE M., PIETRA R., SABBIONI E., 1986: *Trace of metal exposure in hard metal lung disease*. Chest, 90, s. 101—106.
- Rocznik Statystyczny, 2007: Rocznik Statystyczny Rzeczypospolitej Polskiej. Warszawa, Główny Urząd Statystyczny.
- Rocznik Statystyczny, 2008: Rocznik Statystyczny Rzeczypospolitej Polskiej. Warszawa, Główny Urząd Statystyczny.
- Rocznik Statystyczny, 2009: Rocznik Statystyczny Rzeczypospolitej Polskiej. Warszawa, Główny Urząd Statystyczny.
- Rocznik Statystyczny, 2010: Rocznik Statystyczny Rzeczypospolitej Polskiej. Warszawa, Główny Urząd Statystyczny.
- ROGULA W., PASTUSZKA J.S., TALIK E., 2007: *Concentration level and surface chemical composition of urban airborne particles near crossroads in Zabrze, Poland*. Archiwum Ochrony Środowiska, 33, 2, s. 23—34.
- ROGULA-KOZŁOWSKA W., PASTUSZKA J.S., TALIK E., 2008: *Influence of vehicular traffic on concentration and particle surface composition of PM10 and PM 2,5 in Zabrze, Poland*. Polish Journal of Environmental Studies, 17 (4), s. 539—548.
- ROSS M., NOLAN R.P., LANGER A.M., COOPER W.C., 1993: *Health effects of minerals dusts other than asbestos*. Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy, 28, s. 361—407.
- RUNGE J., 2011: *Spółeczno-gospodarcze oraz przestrzenne przejawy subrejonizacji w woj. śląskim*. W: „Studia Miejskie”. T. 3: *Procesy suburbanizacji w wybranych miastach Polski*. Red. J. SŁODCZYK. Opole, Wydawnictwo Uniwersytetu Opolskiego, s. 55—66.
- RUNGE J., KŁOSOWSKI F., 2011: *Changes in population and economy in śląskie voivodship in the context of the suburbanization process*. Bulletin of Geography. Socio-Economic Series, 16/2011, s. 89—106.
- RUNGE A., RUNGE J., 2008: *Słownik pojęć z geografii społeczno-ekonomicznej*. Katowice, Videograf, Edukacja.
- RYDZEWSKA A., 2001: *A Comparison of Concentrations of Selected Heavy Metals in Neoplastic and Peri-Neoplastic Lung Tissues in Inhabitants from Wielkopolska and Upper Silesia Industrial District in Poland*. Polish Journal of Environmental Studies, 10, 4, s. 289—292.
- SACHANBIŃSKI M., KUDER T., 1995: *Antropogeniczne zanieczyszczenie azbestem środowiska na Dolnym Śląsku*. Przegląd Geologiczny, 43, 9, s. 755—761.
- SAFFIOTTI U., DANIEL L.N., MAO Y., WILLIAMS A.O., KAIGHN M.E., AHMED N., KNAPTON A.D., 1993: *Biological studies on the carcinogenic mechanisms of quartz*. Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy, 28, s. 523—544.
- SCHINS R.P.F., 2002: *Mechanisms of genotoxicity of particles and fibers*. Inhalation Toxicology, 14, s. 57—78.
- SCHOFIELD P.F., KNIGHT K.S., STRETTON I.C., 1996: *Thermal expansion of gypsum investigated by neutron powder diffraction*. American Mineralogist, 81, s. 847—851.



- SCHOFIELD P.F., KNIGHT K.S., van der HOUWEN J.A.M., VALSAMI-JONES E., 2004: *The role of hydrogen bonding in the thermal expansion and dehydration of brushite, di-calcium phosphate hydrate*. *Physics and Chemistry of Minerals*, 31, s. 606—624.
- SCHOONEN M., COHN C.A., ROEMER E., LAFFERS R., SIMON S.R., O'RIORDAN T., 2006: *Mineral-Induced Formation of Reactive Oxygen Species*. In: *Medical Mineralogy and Geochemistry*. *ReView in Mineralogy and Geochemistry*, 64. Mineralogical Society of America, s. 179—221.
- SIELICKI P., JANIK H., GUZMAN A., REYNOLDS A., NAMIEŚNIK J., 2011b: *Analysis of air borne metal containing particles with EDX/EDS detectors in electron microscopes*. *Central European Journal of Chemistry*, 9 (2), s. 308—313.
- SIELICKI P., JANIK H., GUZMAN A., NAMIEŚNIK J., 2011a: *The Progress in Electron Microscopy Studies of Particulate Matters to Be Used as a Standard Monitoring Method for Air Dust Pollution*. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 41, s. 314—334.
- SIEMIŃSKI M., 2001: *Środowiskowe zagrożenia zdrowia*. Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN.
- SILVA L.F.O., MORENO T., QUEROL X., 2009: *An introductory TEM study of Fe-nanominerals within coal fly ash*. *Science of the Total Environment*, 407, s. 4972—4974.
- SKINNER H.C., 2000: *Minerals and human health*. In: *Environmental Mineralogy*. Eds. D.J. VAUGHAN, R.A. WOGELIUS. *EMU Notes in Mineralogy*. Vol. 2, chapter. 11, s. 383—412.
- SMOLKA-DANIEŁOWSKA D., JABLONSKA M., 2004: *Rare Earth Elements in Fly Ash Deriving from Bituminous Coal Combustion and Stored in the Silesia District*. *Polish Journal of Environmental Studies*, 13, Suppl. III, s. 77—79.
- SMOLKA D., 1999: *Badania geochemiczno-mineralogiczne popiołów lotnych z wybranych elektrociepłowni* [Praca doktorska. Wydział Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego].
- SMOLKA-DANIEŁOWSKA D., 2006: *Heavy Metals in Fly Ash from a Coal-Fired Power Station in Poland*. *Polish Journal of Environmental Studies*, 15, 6, s. 943—946.
- SPÓRNA T., 2012: *Modele przemian urbanizacyjnych w województwie śląskim*. Sosnowiec, Wydział Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego.
- STAREK A., 2007: *Układ oddechowy*. W: *Toksykologia narządowa*. Warszawa, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, s. 58—77.
- STEENLAND K., SANDERSON W., 2001: *Lung Cancer among Industrial Sand Workers Exposed to Crystalline Silica*. *American Journal of Epidemiology*, 153, 7, s. 695—703.
- STEENLAND K., STAYNER L. 1997: *Silica, asbestos, non-made mineral fibers, and cancer*. *Cancer Causes Control*, 8, s. 491—503.
- STEINFINK H., SANS F.J., 1959: *Refinement of the crystal structure of dolomite*. *American Mineralogist*, 44, s. 679—682.
- STETTLER L.E., PLATEK S.F., RILEY R.D., MASTIN J.P., SIMON S.D., 1991: *Lung particulate burdens of subjects from the Cincinnati, Ohio urban area*. *Scanning Microscopy*, 5, s. 85—94.
- STRUGAŁA A., 1998: *Substancja mineralna węgla kamiennego i jej przemiany w procesie koksowania*. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 14, 1, s. 5—28.
- SZESZENIA-DĄBROWSKA N., WILCZYŃSKA U., 2006: *Environmental asbestos Exposure in Poland*. In: *Asbestos Risk Reduction and Measurement of Asbestos Fibre Concentration*. Kraków, AGH University of Science and Technology, Faculty of Materials Science and Ceramics, Department of Building Materials, Wydawnictwo Naukowe „Akapit”, s. 35—48.
- TAKEDA H., ROSS M., 1975: *Mica polytypism: Dissimilarities in the crystal structures of coexisting 1M and 2M1 biotite*. *American Mineralogist*, 60, s. 1030—1040.

- TANAKA T.Y., CHIBA M., 2006: *A numerical study of the contributions of dust source regions to the global dust budget*. *Global and Planetary Change*, 52, s. 88—104.
- TAZZOLI V., DOMENEGHETTI M.C., 1980: *The crystal structures of whewellite and weddellite: re-examination and comparison*. *American Mineralogist*, 65, s. 327—334.
- TEPER E., 2009: *Dust-particle migration around flotation tailings ponds: pine needles as passive samplers*. *Environmental Monitoring Assessment*, 154, s. 383—391.
- TKOCZ M., 2003: *Skład fazowy kurzu w pomieszczeniach mieszkalnych Sosnowca* [Praca magisterska napisana pod kierunkiem prof. zw. dr. hab. J. Janeczka, Wydział Nauk o Ziemi, Uniwersytet Śląski].
- TONDERA A., JABŁOŃSKA M., JANECZEK J., 2007: *Mineral Composition of Atmospheric Dust in Biebrza National Park, Poland*. *Polish Journal of Environmental Studies*, 16, 3, s. 453—458.
- TONDERA-SALA A., 2009: *Skład fazowy zanieczyszczeń pyłowych ze Spitsbergenu* [Praca doktorska napisana pod kierunkiem prof. zw. dr. hab. J. Janeczka, Wydział Nauk o Ziemi, Uniwersytet Śląski].
- TOSSAVAINEN A., 1997: *Asbestos, asbestosis, and cancer: the Helsinki criteria for diagnosis and attribution*. *Scandinavian Journal of Work, Environment and Health*, 23, s. 311—316.
- UStat, 2010: *Województwo śląskie, podregiony, powiaty, gminy*. Katowice, Urząd Statystyczny w Katowicach.
- UTSUNOMIYA S., JENSEN K.A., KEELER G.J., EWING R.C., 2004: *Direct identification of trace metals in fine and ultrafine particles in the Detroit urban atmosphere*. *Environmental Science of Technology*, 38 (8), s. 2289—2297.
- VALDIVIELSO J.M., 2011: *Vascular calcification: types and mechanisms*. *Nefrologia*, 31 (2), s. 142—147.
- VAN GLASOW R., 2006: *Importance of the surface reaction OH + Cl<sup>-</sup> on sea salt aerosol for the chemistry of the marine boundary layer — A model study*. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, Issue 11, 2006, s. 3571—3581.
- VAN OSS C.J., NAIM J.O., COSTANZO P.M., GIESE R.F., WU W., SORLING A.F., 1999: *Impact of different asbestos species and other mineral particles on pulmonary pathogenesis*. *Clays and Clay Minerals*, 47, s. 697—707.
- WAGNER J.C., 1980: *The pneumoconioses due to mineral dusts*. *Journal of the Geological Society London*, 137, s. 537—545.
- WAGNER J.C., BERRY G., POOLEY F.D., 1980: *Carcinogenesis and mineral fibres*. *British Medical Bulletin*, 36, s. 53—56.
- WAWROŚ A., TALIK E., ŻELECHOWER M., PASTUSZKA J., SKRZYPEK D., UJMA J., 2003: *Seasonal variation in the chemical composition and morphology of aerosol particles in the Centre of Katowice, Poland Using XPS, EPR and SEM methods*. *Polish Journal of Environmental Studies*, 12 (5), s. 619—627.
- WECHSLER B.A., LINDSLEY D.H., PREWITT C.T., 1984: *Crystal structure and cation distribution in titanomagnetites (Fe<sub>3-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>4</sub>)*. *American Mineralogist*, 69, s. 754—770.
- WESSON J.A., WARD M.D., 2007: *Pathological Biomineralization of Kidney Stones*. *Elements*, 3, s. 415—421.
- WILCZYŃSKA-MICHALIK W., GASEK R., DAŃKO J., MICHALIK M., 2009: *Fly ash from coal and biomass co-combustion and its role in CO<sub>2</sub> sequestration*. *Mineralogia, Special Papers*, 35, s. 114.
- WISE S.S., SCHULER J.H.C., HOLMES A.L., KATSIFIS S.P., KETTERER M.E., HARTSOCK W.J., ZHENG T.Z., WISE J.P., 2004: *Comparison of two particulate hexavalent chromium com-*

- pounds: *Barium chromate is more genotoxic than lead chromate in human lung cells*. Environmental and Molecular Mutagenesis, 44 (2), s. 156—162.
- Wojewoda Śląski i Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Katowicach, 2009: *Stan środowiska w województwie śląskim w 2008*. Katowice.
- Wojewoda Śląski i Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Katowicach, 2010: *Stan środowiska w województwie śląskim w 2009*. Katowice.
- Woś A., 1999: *A B C meteorologii*. Poznań, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Wyd. 2.
- WÓJCIK M., SMOLKA-DANIELOWSKA D., 2008: *Phase Minerals Composition of Wastes Formed in Bituminous Coal Combustion from Individual Domestic Furnace in the Piekary Śląskie Town (Poland)*. Polish Journal of Environmental Studies, 17, 5, s. 817—821.
- YOO Y.C., LEE S.K., YANG J.Y., IN S.W., KIM K.W., CHUNG K.H., CHUNG M.G., CHUNG S.Y., 2002: *Organ Distribution of Heavy Metals in Autopsy Material from Normal Korean*. Journal of Health Science, 48 (2), s. 186—194.
- YUSZKIN N.P., 2004: *Mineralnyj mir i zdrowie cheloveka*. Vestnik Otdelenija Nauk o Zemle RAN, elektronnyj naguchno-informacionnyj zhurnal, 1 (22)'2004, s. 1—10.
- ZHANG Z., KLEINSTREUER C., KIM C.S., 2002: *Micro-particle transport and deposition in human oral Airways model*. Journal of Aerosol Science, 33, s. 1635—1652.

Mariola Jabłońska

**Indicative mineral components  
in lung tissue of persons exposed  
to aerosol atmospheric contaminations  
in the Katowice Conurbation**

S u m m a r y

The aims of the work was to compare mineral components found in lung tissues of inhabitants of the Katowice Conurbation with dust components of atmospheric pollution in this region. Mineral components of dust reaching lungs can show characteristic features, depend on sources of their emission. Thus they can be considered as emission indicators. In this project the mineral indicators are called these components of mineral substance in lung tissue, which phase and chemical composition together with other particular features can help in the identification of their possible source.

Mineralogical investigations with the scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), and chemical analyses (ICP) were carried out on 34 human lung tissues coming from donors exposed to dust contaminants in the Katowice Conurbation. Samples, from 13 women and 21 men without any cancer cells, were taken as the section material from persons which in their work were not exposed to dust contaminants, and which deceased as a result of accidents.

The carried out mineralogical research enabled to find several mineral components in lung tissue. Biogenic carbonates were dominant, including calcite and Mg-calcite. Most of other components were the same as those present in phases of the polluted Katowice Conurbation. Among them were such minerals as: amorphous aluminosilicates with spherical particle shapes, mullite, trydimite, iron oxides (magnetite, hematite, and wustite), other simple oxides, iron sulphides, barite and REE phosphates. They were considered mineral indicators pointing out to anthropogenic origin related to hard coal combustion and processing. Quartz, micas, feldspars, amphiboles and pyroxenes were regarded as indicators of emission from natural sources. The presence of lead and zinc sulphides is related to exploitation or processing of zinc and lead ores. Particles of metallic iron and alloys were included to anthropogenic indicators connected to metallurgical industry. Ferrihydrite and goethite are thought to be products of reaction of lung fluids with mineral particles rich in iron. Calcium phosphate was only rarely found in healthy lung tissues, thus this mineral component was included into biogenic indicators of pathogenic mineralization.

It was found that the amount of mineral substances present in lung tissues increases with age. It can be caused by the occurrence of autogenic mineralization related to physiological processes and accumulation of pollution, mainly of anthropogenic origin, as well as increasing pathogenic mineralization, i.e. so called latent mineralization caused by incorporation of some metals into lung tissue.

Chemical analyses of selected main elements (Ca, Na Fe, and P) indicated that their concentrations are not related to sex but possibly to age. Among selected minor elements occurring in lung tissue (Zn, Al, K, and Mg) the highest variability of concentrations was shown by zinc and aluminum. It was found that the amount of zinc in lung tissue decreases with age whereas alumina amount increases. It is believed that the age increase of aluminum contents can indicate dissolution of aluminosilicates and accumulation of aluminum in lung tissues. It suggests that aluminum forms latent mineralization. Analysis of selected trace elements (Pb, Cd, Cu, Sr and Mn) shows that their concentrations are not related to sex. Presence of Pb and Cd in lung tissues confirms toxic metal occurrence in the air of the Katowice Conurbation.

This work indicates the need to carry out investigations enabling identification of minerals formed in a human organism, which can help in better understanding the influence of environmental factors on human health. The development of these research methods give possibility of close interdisciplinary cooperation of mineralogists, geochemists and physicians.

**Индикаторные минеральные фазы  
в легочной ткани людей,  
подвергающихся воздействию загрязненного воздуха,  
в Катовицкой конурбации**

**Р е з ю м е**

Целью настоящей работы является сравнение минеральных фаз, идентифицированных в легочной ткани людей из Катовицкой конурбации, с частицами, загрязняющими воздух в этом регионе. Минеральные атмосферные частицы, попадающие в легкие, могут характеризоваться определенными свойствами, указывающими на тип источника эмиссии. В настоящей работе минеральными индикаторами называются фазы в легочной ткани, фазовый и химический состав которых, а также их особенные свойства, могут помочь в индентификации возможного источника.

Минералогические исследования с использованием электронных микроскопов: сканирующего (SEM) и трансмиссионного (TEM), а также химические анализы (ICP) были произведены на 34 пробах легочной ткани людей, подвергавшихся влиянию атмосферного загрязнения в Катовицкой конурбации. Пробы (13 женщин, 21 мужчин) не содержали раковых клеток, были получены из секционного материала людей, не имевших профессионального риска, связанного с пылевым загрязнением воздуха, не страдающих хроническими заболеваниями, а их смерть была внезапной.

Выполненные минералогические анализы позволили определить несколько минеральных фаз в легочной ткани. Биогенные карбонаты: кальцит и магниевый кальцит, являются доминирующими фазами. Большинство остальных фаз, обнаруженных в легочной ткани, встречается в загрязненном воздухе конурбации Катовицкой. Минеральные фазы, обнаруженные в легочной ткани, такие как алюмосиликаты, имеющие сферическую форму, муллит, тридимит, окислы железа (магнетит, гематит, вюстит), другие простые окислы, сульфиды железа, барит, а также фосфаты REE отнесены к минеральным индикаторам антропогенного происхождения, связанными со сжиганием и переработкой угля. Кварц, слюда, КПШ, амфиболы и пироксены относятся к индикаторам, имеющим натуральный источник. Присутствие в легочной ткани сульфидов цинка и свинца связано с добычей и переработкой цинковых и свинцовых руд. Частички металлического железа и сплавы металлов квалифицируются как антропогенные индикаторы, связанные с металлургической промышленностью. Ферригидрид и гетит классифицировано, как продукты реакций физиологических растворов с минеральными частицами, обогащенными железом, что свидетельствует о окислительных условиях в легочной ткани. Редко в здоровой легочной ткани наблюдался фосфат кальция, эта фаза была отнесена к биогенному индикатору, который может отвечать ранним этапам патогенной минерализации.

Было установлено, что количество минеральных фаз, присутствующих в легочной ткани, увеличивается с возрастом. Сделано вывод, что это может быть обусловлено присутствием автогенной минерализации, вызванной физиологическими процессами и накоплением минеральных фаз, главным образом, вызванной антропогенным загрязнением, а также развивающейся патогенной минерализацией и так называемой скрытой минерализацией (вследствии включения некоторых металлов в структуру легочной ткани).

Выполненные химические анализы выбранных главных элементов (Ca, Na, Fe, P) показали, что их содержание не зависит от пола, а только от возраста. Среди выбранных второстепенных элементов (Zn, Al, K, Mg), находящихся в легочной ткани, самая большая изменчивость наблюдается для цинка и алюминия. Установлено, что содержание цинка в легочной ткани уменьшается с возрастом, в то время как содержание алюминия растет. Установлено, что рост содержания алюминия с возрастом может указывать на растворимость алюмосиликатов и накопление этого элемента в легочной ткани, что позволяет классифицировать алюминий как скрытую минерализацию. На основании анализов выбранных микроэлементов (Pb, Cd, Cu, Sr, Mn) выявлено, что их содержание зависит от пола. Присутствие Pb и Cd в легочной ткани подтверждает присутствие токсических металлов в атмосфере в Катовицкой конурбации.

Настоящая работа указывает, что необходимо провести исследования, позволяющие точно идентифицировать минеральные фазы, образующиеся в организме человека, которые помогут понять влияние факторов окружающей среды на здоровье людей. Развитие методов исследования дает возможность тесного междисциплинарного сотрудничества минералогов, геохимиков и врачей.





